

Analytische Untersuchung
nichtstationärer Korrosionsvorgänge
am Silber und am passiven Nickel

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Physik
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Hans-Joachim Hensel
aus Berlin

1976



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548818_0078

Analytische Untersuchung
nichtstationärer Korrosionsvorgänge
am Silber und am passiven Nickel

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Physik
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Hans-Joachim Hensel
aus Berlin



1. Referent: Prof. Dr. W. Plieth
2. Referent: Prof. Dr. H. Stenschke

Tag der Promotion: 9. April 1976

Diese Arbeit wurde im Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft unter der wissenschaftlichen Anleitung von Prof. Dr. K. J. Vetter begonnen und zum ueberwiegenden Teil auch durchgefuehrt. Nach seinem viel zu fruehen, ploetzlichen Tode wurde die Fertigstellung der Arbeit von Prof. Dr. W. Plieth betreut. Fuer die Anregung zu dieser Arbeit, sein stetes Interesse und viele klaerende Diskussionen bin ich Prof. Vetter zu tiefem Dank verpflichtet. Mein Dank gilt auch Herrn Prof. Plieth, der mich bei der Durchfuehrung der letzten Experimente und der schriftlichen Abfassung der Arbeit beraten und unterstuetzt hat. Fuer die Bereitstellung der aufwendigen Messgeraete und sonstigen Hilfsmittel, auch ueber den Tod von Prof. Vetter hinaus, bin ich Herrn Prof. Dr. H. Gerischer, dem Leiter des Fritz-Haber-Institutes, zu Dank verpflichtet. Fuer ihre Hilfe bei der Durchfuehrung von Experimenten und die Anfertigung der Abbildungen moechte ich Frau C. Lober herzlich danken.

I N H A L T S A N G A B E

- 1 Einleitung
 - 1.1 Korrosion und Passivitaet
 - 1.2 Einfuehrung in die Messmethode
- 2 Die Beschreibung der Messapparatur
 - 2.1 Die Stroemungsapparatur
 - 2.2 Die Messelektronik
 - 2.3 Das Atomabsorptionsspektrometer
 - 2.4 Die Bestimmung der AAS-Eichkurve und die Korrektur
der Messkurven
- 3 Die Ermittlung der Verteilungsfunktion
 - 3.1 Die normierte Verteilungskurve
 - 3.2 Die Abhaengigkeit der Verteilungsfunktion von der
Stroemungsgeschwindigkeit
 - 3.3 Die Genauigkeit der Verteilungskurven
- 4 Das Auswertverfahren
 - 4.1 Das Faltungsintegral
 - 4.2 Die quantitative Bestimmung der Korrosionsprodukte
 - 4.3 Die Entfaltung der Messkurven und die Bestimmung des
zeitlichen Verlaufs der instationaeren Korrosion
 - 4.4 Die Messwerterfassung und das Rechenprogramm fuer
die Auswertung
 - 4.5 Korrosionsmessungen am Silber
- 5 Messergebnisse am passiven Nickel und deren Auswertung
 - 5.1 Quantitative Bestimmung der korrodierten Nickelmenge
und des Schichtauf- und -abbaus

5.2 Fehlerbetrachtung

5.3 Der zeitliche Verlauf der stationären Korrosion

6 Diskussion

6.1 Die Schichtdicke im stationären Zustand als Funktion des Elektrodenpotentials

6.2 Ein Modell für die Passivschicht

7 Zusammenfassung

8 Literaturverzeichnis

1 Einleitung

1.1 Korrosion und Passivitaet

Mit einer elektrochemischen Zelle, deren Anode aus einem unedlen Metall besteht, kann man mit Hilfe einer geeigneten aeusseren Schaltung (siehe Kapitel "Messelektronik") die Abhaengigkeit zwischen dem (anodischen) Elektrodenpotential und der Aufloesungsstromdichte des Metalls aufnehmen, wenn durch die Wahl der Versuchsbedingungen garantiert ist, dass keine weiteren elektrochemischen Reaktionen als die Aufloesung von Metallatomen aus dem Kristallgitterverband zu Metallionen im Elektrolyten stattfinden. Die Abhaengigkeit dieser "stationaeren" Aufloesungsstromdichte vom Elektrodenpotential ist exponentieller Art.

Einige Metalle, insbesondere Eisen, Nickel, Chrom und ihre Legierungen zeigen nach anfaenglich eben diesem Verhalten bei weiterer Potentialerhoehung ein Maximum mit einem sich anschliessenden deutlichen Abfall der Stromdichte, dessen Steilheit und Groessenordnung hauptsaechlich von der Art des Metalls und der Elektrolytzusammensetzung abhaengt. Bei weiterer Potentialerhoehung durchlauft die Stromdichte dann ein weites Minimum, beim Eisen sogar einen konstanten Bereich von mehreren 100 mV und steigt dann wieder an, bis die Sauerstoffentwicklung als konkurrierende Reaktion hinzukommt. Dieses Verhalten wird elektrochemische Passivitaet genannt, der Elektrodenzustand vor dem Maximum aktiv, hinter dem Maximum passiv. Der Vorgang der Metallaufloesung wird als aktive bzw. passive Korrosion bezeichnet.

Abb. 1 zeigt schematisch die Potential-Stromdichte-Kurve eines passivierbaren Metalls. Das Potential, bei dem die Elektrode vom aktiven in den passiven Zustand uebergeht, wird Fla-

de-Potential (1) genannt. Die Abnahme der Aufloesungsstromdichte beruht auf der Bildung einer sehr schwer loeslichen oxidischen Deckschicht, deren Dicke bei den genannten Metallen von einer Monoschicht bis zur Groessenordnung von etwa 100 Angstroem betragen kann. Die ersten Beobachtungen der Passivitaet wurden bereits von Hiesinger und Berzelius (2) gemacht, Faraday (3) entwickelte bereits den Grundgedanken der noch heute als prinzipiell richtig angesehenen Oxidhaut-Theorie.

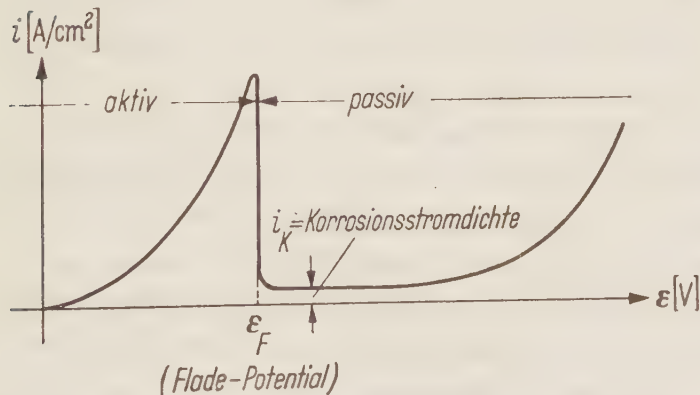


Abb.1: Stationaere Stromdichte-Potential-Kurve eines passivierbaren Metalls

Dem Vorgang der Metallaufloesung ueberlagert sich im Bereich oberhalb des Fladepotentials der Vorgang der Schichtbildung bzw. des Schichtwachstums. Das fuehrt dazu, dass der messbare Gesamtstrom i sich aus einem Korrosionsanteil i_K und einem Schichtanteil i_S zusammensetzt:

$$i = i_K + i_S$$

Diese Aufteilung des Stromes ist eine Funktion der Zeit und es gilt $\lim_{t \rightarrow \infty} i_S(t) = 0$, wobei die Zeit zum Erreichen dieses

stationaeren Zustandes etwa umgekehrt proportional zum Gesamtstrom i ist.

Waehrend das stationaere Verhalten passiver Elektroden unter definierten elektrochemischen Bedingungen schon seit langem gut bekannt ist, wurden die Reaktionsmechanismen der instationaeren aktiven und passiven Korrosion sowie des Schichtauf- und -abbaus und m.E. auch des Schichtwachstums erst im letzten Jahrzehnt Gegenstand eingehender Untersuchungen.

Das lag daran, dass die Aufteilung des Gesamtstromes in Korrosionsanteil bzw. Schichtanteil experimentell erst moeglich wurde, als neuartige Methoden wie Ellipsometrie, Spurenanalysen und Tracerverfahren unter Verwendung von Isotopen erfolgreich eingesetzt wurden.

Eine im allgemeinen erfolgreiche elektrochemische Methode zur Untersuchung von Elektrodenvorgaengen sind Umschaltmessungen, bei denen ein Parameter (meist Potential oder Stromdichte, seltener die Elektrolytzusammensetzung) des zu Anfang vorliegenden stationaeren Zustandes sprunghaft auf einen neuen Wert gebracht wird und die Einstellung des Systems auf den neuen stationaeren Zustand messend verfolgt wird. Waehrend dieser Einstellung veraendern sich die jeweils abhaengigen Parameter stetig in Richtung auf ihre neuen Werte, gegen die sie schliesslich konvergieren. Fuer diesen Zeitraum benutzt man den Begriff "instationaerer Zustand".

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, ein Analysenverfahren zu entwickeln, um getrennt vom Gesamtstrom die zeitliche Veraenderung des Korrosionsstromes i_k waehrend des instationaeren Zustandes verfolgen zu koennen. Mit Hilfe dieses Analysenverfahrens wurden die aktive Korrosion von Silberelektroden (zur Eichung und als Test) und die aktive und passive Korrosion von

Nickelelektroden untersucht, wozu galvanostatische (der Elektrodenstrom wird durch die äussere Schaltung auf dem eingestellten Wert konstant gehalten) Umschaltmessungen durchgeführt wurden.

1.2 Einführung in die Messmethode

Um die Korrosion während der Einstellung eines neuen stationären Zustandes zu bestimmen, wurde die korrodierte Metallmenge kontinuierlich quantitativ gemessen und in einer Bilanzgleichung mit der insgesamt geflossenen Ladungsmenge verglichen. Da durch die Versuchsführung andere elektrochemische Reaktionen als Korrosion und Schichtveränderung ausgeschlossen wurden, repräsentiert die Differenz dieser beiden Werte nach Umrechnen der Konzentration in Ladungsmengen mit Hilfe des Faradayschen Gesetzes die zur Veränderung der Passivschicht verbrauchte Strommenge

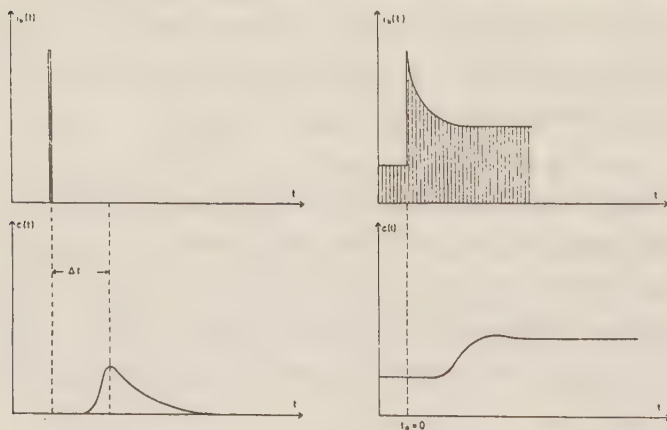
$$Q_s(t) = Q(t) - Q_k(t) \quad (1).$$

Die Hauptschwierigkeit der Auswertung liegt in der genügend genauen Bestimmung der korrodierten Metallmenge. Messungen mit der rotierenden Ring-Scheiben-Elektrode, prinzipiell zur Lösung solcher Probleme gut geeignet, scheiden hier aus, da sich am Ring ausser dem Metall auch Wasserstoff abscheiden könnte.

Es wurde schliesslich eine Strömungsapparatur gewählt, bei der die Elektrode ständig mit frischem Elektrolyten umspült wird und der abfliessende Elektrolyt die Metallionen mitnimmt. Auf diese Weise enthält der Elektrolyt immer nur Metallionenkonzentrationen proportional zur Grössenordnung des jeweils fliessenden Korrosionsstromes i_k .

Da die Metallionenkonzentration erst nach dem Austritt des Elektrolyten aus der Strömungsapparatur gemessen wird, ist

ihre Messung, d.h. die Messung von $i_K(t)$, gegenueber der Messung des Gesamtstromes $i(t)$ um eine Zeitdifferenz Δt verzoeigert und ausserdem stroemungs- und diffusionsbedingt "verwaschen", vergleichbar einem mit geringer Aufloesung aufgenommenen Spektrum. Eine schematische Darstellung dazu zeigt Abb. 2. Es sei erwaeht, dass dieses Problem prinzipiell auch bei der Verwendung einer rotierenden Ring-Scheiben-Elektrode besteht, jedoch liegen dann Δt und die Breite der Verschmierung in der Groessenordnung von Millisekunden. Da die Reaktionsgeschwindigkeit vieler Elektrodenreaktionen hinreichend klein sind, kann man den zeitlichen Verlauf des zu untersuchenden Vorgangs meist mit dem des Ringstromes identifizieren.



Abbildungen 2 und 3: Faltung von Korrosionsstromkurven zu Konzentrationskurven am Ausgang der Stroemungsapparatur

Die genannten Schwierigkeiten fuehrten zur Entwicklung einer universellen Auswertmethode, die sicherlich auch noch zur Loesung anderer Probleme erfolgreich eingesetzt werden kann.

Eine beliebige Korrosionsstromkurve kann als Aufeinanderfolge verschieden hoher Impulse dargestellt werden, von denen jeder eine mit seiner Hoehe multiplizierte Verteilungsfunktion wie in Abb. 2 erzeugt. Die Summation dieser Verteilungskurven ergibt die aus der Korrosionsstromkurve resultierende Konzentrationskurve (Abb. 3). Dieser Zusammenhang zwischen dem Korrosionsstrom und der gemessenen Metallionenkonzentration laesst sich nach einem Grenzübergang von der Summation zur Integration mathematisch als Faltung des Korrosionsstromes $i_K(t')$ mit einer die Stroemungsapparatur charakterisierenden Apparatfunktion $K(t-t')$ (normierte Verteilungsfunktion) darstellen:

$$c(t) = \int_{-\infty}^{\infty} K(t-t') * i_K(t') * dt' \quad (2)$$

Die Funktion K , in der Theorie der Integralgleichungen Kern des Integrals genannt, gibt an, wieviel ein zur Zeit t' geflossener Korrosionsstrom zu der zur Zeit t gemessenen Konzentration beitraegt; die Gesamtkonzentration $c(t)$ ergibt sich dann als Integral aller dieser Beitraege mit der Integrationsvariablen t' . $c(t)$ wird bequemerweise in Stromeinheiten A gemessen, d. h. es ist

$$c(t) = z * F * v * c'(t)$$

wenn mit $c'(t)$ die gemessene Konzentration in Mol/cm^3 , mit v die Stroemungsgeschwindigkeit in cm^3/sek bezeichnet wird. F ist die Faradaysche Zahl und z die Ladung der Metallionen.

In obiger Gleichung ist die Funktion $c(t)$ als Messergebnis bekannt, K wird durch spezielle vorhergehende Versuche ermittelt (siehe Kapitel "Ermittlung der Verteilungsfunktion"), $i_K(t')$ ist unbekannt.

Fuer die Auswertung der Messungen wurde der gesamte Elektro-

denstrom in das obige Integral eingesetzt und die linke Seite mit einem Digitalrechner (DEC System-10) berechnet. Die entstehende Funktion

$$c''(t) = \int_{-\infty}^{\infty} K(t-t') * i(t') * dt'$$

wurde mit der gemessenen Funktion $c(t)$ verglichenen. Ihre Differenz

$$\begin{aligned} c''(t) - c(t) &= \int_{-\infty}^{\infty} K(t-t') * [i(t') - i_K(t')] * dt' \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} K(t-t') * i_s(t') * dt' \end{aligned}$$

ergibt den (ebenfalls mit K gefalteten) Schichtbildungsstrom, dessen Integral schliesslich die Differenz der in den beiden stationaeren Zustaenden in der Passivschicht gespeicherten Ladungsmengen.

Das Integral (2) erlaubt prinzipiell, wenn auch mit grossem rechnerischen Aufwand die Berechnung der unbekannten Funktion $i_K(t')$. Diese Rechnung (Entfaltung des Integrals genannt) ergibt den tatsaechlichen zeitlichen Verlauf des Korrosionsstromes und damit des Schichtbildungsstromes. Es ist zu erwarten, dass sich daraus Aufschluesse ueber die Kinetik von Schichtwachstum und Korrosion gewinnen lassen.

2. Beschreibung der Messapparatur

2.1 Die Stroemungsapparatur

Um die Konzentration des in Loesung gegangenen Metalls zu erfassen, wurde eine Stroemungsapparatur aufgebaut, in der die Messelektrode staendig mit frischem Elektrolyten umspuelt wird. Der Aufbau ist aus Abb. 4 ersichtlich.

Die Messzelle ist konzentrisch um die 10 cm lange Messelektrode ME (6mm Rundstaebe Nickel "S", Vakuumschmelze Hanau, bzw. 99,9%ige Silberstaebe, ebenfalls Vakuumschmelze Hanau) herum aufgebaut, deren Oberflaeche $19,4 \pm 0,2 \text{ cm}^2$ betraegt. Von innen nach aussen folgen auf die Messelektrode ein Diaphragmen-Rohr (Innendurchmesser 11 mm, Wandstaerke 2 mm), der Gegen-elektrodenraum mit einem zylindrischen Pt-Blech als Gegen-elektrode GE und ein thermostatisierter Wassermantel. Wegen der bequemen Temperierung sind im GE-Raum auch der Zulauf des Messelektrolyten durch eine auswechselbare Kapillare, mit der die Stroemungsgeschwindigkeit bestimmt wird, und die Bezugselektrode BE ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/1\text{N H}_2\text{SO}_4$) untergebracht. Die leitende Verbindung von BE und dem Messelektrolyten erfolgt ueber den Elektrolytfilm im Schliff der ME-Halterung, dessen ohmscher Widerstand mit ca. 10 kOhm gegen den Eingangswiderstand des Potentiostaten und des Differenzverstaerkers vernachlaessigbar klein ist.

Der konstante Druck im Vorratsbehaelter fuer den Elektrolyten und dadurch auch die konstante Stroemungsgeschwindigkeit des Elektrolyten wurden durch die Ausfuehrung des N_2 -Einlasses in das Vorratsgefaess erreicht (siehe Abb. 4), dort herrscht unabhaengig von der Fuellhoehe der Luftdruck p_0 , sodass am Eingang der Kapillare der Druck $p_0 + \rho \cdot g \cdot h_1$ und am Ausgang der Kapillare der Druck $p_0 - \rho \cdot g \cdot h_2$ eine konstante Druckdif-

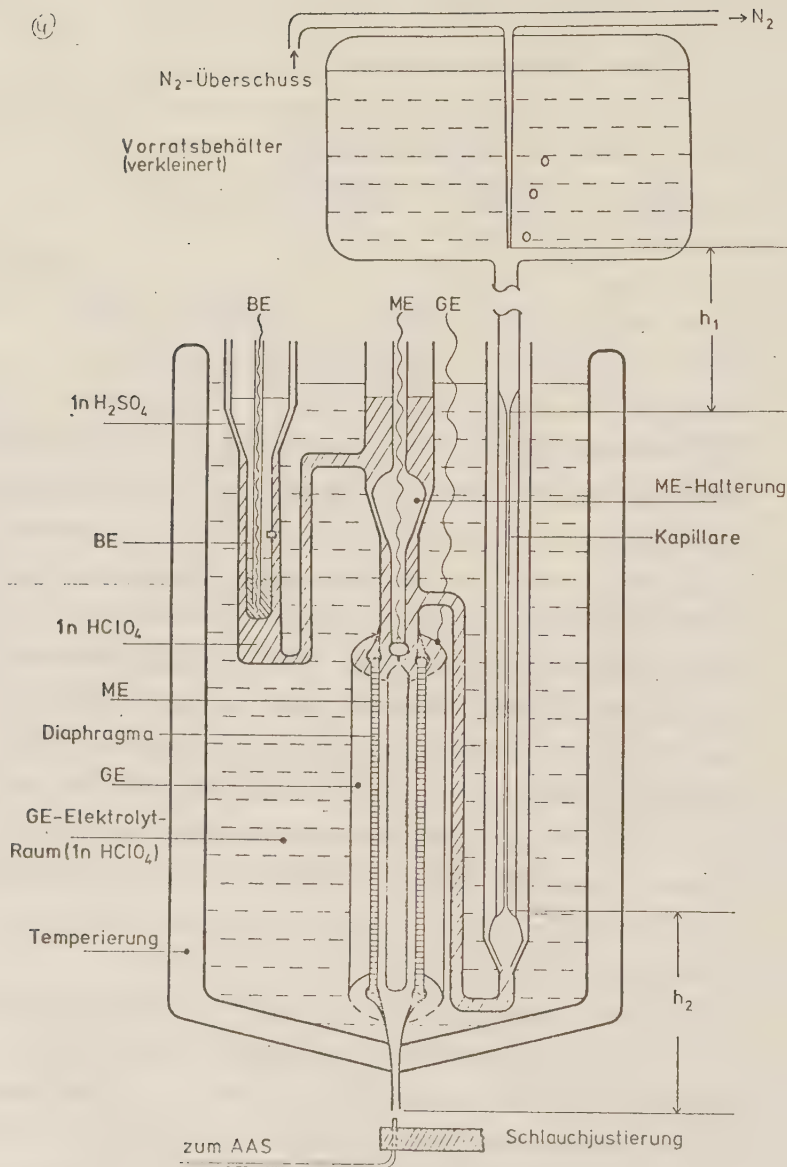


Abb. 4: Schnittzeichnung durch die Stroemungsapparatur

ferenz $\int g \cdot (h_1 + h_2)$ ueber der Kapillare ergeben. Durch die Wahl der Kapillare konnte die Stroemungsgeschwindigkeit des Elektrolyten zwischen 2,8 und 17 ml/min veraendert werden. Es stellte sich jedoch heraus, dass Stroemungsgeschwindigkeiten zwischen ca. 11 und 15 ml/min am guenstigsten sind (siehe Kapitel "Ermittlung der Verteilungsfunktion").

Durch das Diaphragma flossen aus dem GE-Raum 0,9 ml/min in den Messraum, diese Menge ist in der jeweiligen Stroemungsgeschwindigkeit enthalten.

Unterhalb der Messelektrode verengt sich der Messraum sofort zu einer Kapillare von ca. 1,5 mm Innendurchmesser, durch die der mit den Reaktionsprodukten beladene Elektrolyt die Apparatur verlaesst. Dadurch werden der Totraum nach Passieren der Elektrode und die zeitliche Verzoeigerung zwischen der Korrosion und der Bestimmung der Korrosionsprodukte moeglichst klein gehalten.

Die Messelektrode wird an ihrem oberen Ende mit einem ca. 1 mm duennen Stiel in ein Glasrohr eingekittet, das am oberen Ende mit einem Schliff zum Einsetzen in die Apparatur versehen ist. Das Einkittverfahren wurde von Gorn (4) uebernommen, der eingehende Versuche ueber die Brauchbarkeit verschiedener Kittmaterialien durchgefuehrt hat. Der am Stiel aneloetete Anschlusdraht wird innerhalb des Glasrohres aus der Apparatur herausgefuehrt. Die Oberflaeche einer neuen Elektrode wurde mit Polierpapier geglaettet und die Elektrode mehrere Stunden abwechselnd anodisch und kathodisch mit ca 5 mA betrieben.

2.2 Die Messelektronik

Die Messelektronik geht aus Abb. 5 hervor: Der Eigenbau-Potentiostat (maximaler Output 13V, 1A) mit emgebautem Addierer wird sowohl fuer potentiostatische als auch fuer gal-

vanostatische Messungen benutzt. Er wird je nach Bedarf von mehreren Sollspannungsgebern (Fa. Knick, Type S 13) und einem Impulsgenerator (Eigenbau) angesteuert. Ein erdfreier Differenzverstärker dient bei potentiostatischem Betrieb zur Strommessung (Spannungsabfall am Eichwiderstand), bei galvanostatischem Betrieb zur Messung des Elektrodenpotentials. Mit einem Zweikanalschreiber werden die Verstärkerausgangsspannung und die Metallkonzentration im Elektrolyten stän- dig registriert.

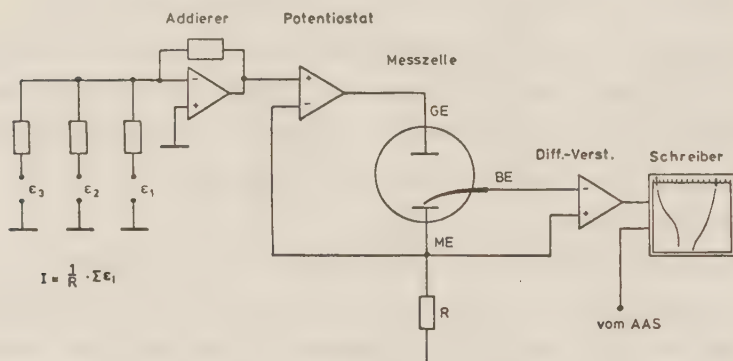


Abb 5: Galvanostatische Schaltung der Messzelle

2.3 Das Atomabsorptionsspektrometer

Zur Messung der Konzentration dient ein Atom-Absorptions-Spektrometer AAS (Perkin-Elmer Modell 303), das einen Teil des aus der Apparatur tretenden Elektrolyten mittels eines sehr dünnen Schlauches in eine Luft-Acetylen-Flamme saugt (Verbrauch ca. 2 ml/min). Die Metallatome, die bei der Verdampfung des Elektrolyten entstehen, absorbieren einen Teil des auf eine Ni-

bzw. Ag-Spektrallinie eingestellten monochromatischen Lichtstrahls, der durch die Flamme geht. Seine Intensitätsänderung dient vermöge einer Eichkurve als Mass für die Metallkonzentration des Elektrolyten. Einzelheiten zur Atomabsorptionsspektrometrie sind z.B. bei Welz (5) zu finden.

Die Grenzempfindlichkeit des AAS liegt für Nickel bei 0,25 ppm, für Silber bei 0,1 ppm. Daraus ergibt sich nach Berücksichtigung von Atomgewicht und Durchtrittswertigkeit der Auflösungsreaktion für die Konzentrationsmessungen als Grenzempfindlichkeit ein Korrosionsstrom von 150 bis 200 μA (7 bis 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) für Nickel und von 15 bis 20 μA (0,7 bis 1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) für Silber.

2.4 Die Bestimmung der AAS-Eichkurve und die Korrektur der Messkurven

Die Anzeige des Atomabsorptionsspektrometers ist nur über einen kleinen Teil des Messbereichs proportional zur Konzentration der in der Lösung enthaltenen Ionen. Deshalb muss vor der Messung einer Konzentrationsverteilung eine Eichkurve für das AAS aufgenommen werden, wofür normalerweise Eichlösungen benutzt werden. Diese Eichungen müssen im Verlauf einer Messreihe bisweilen wiederholt werden, da Veränderungen der Spektrallampe und der Brennerflamme auftreten können. Bei Messungen mit der Strömungsapparatur kann diese Eichmethode nicht angewendet werden. Da die Metallionenkonzentration am Elektrolytaustritt der Apparatur nicht über dessen Querschnitt konstant ist (die einzelnen Strömungsfäden führen unterschiedlich viel Korrosionsprodukte mit sich) hängt die AAS-Anzeige bei konstantem Korrosionsstrom von der Position des Ansaugschlauches am Elektrolytaustritt ab und entspricht im allgemeinen nicht der mittleren Konzentration.

Die Eichung der AAS-Anzeige wurde deshalb folgendermassen durchgefuehrt: Bei konstantem Elektrodenstrom wurde die Stellung des Schlauches auf maximale Anzeige justiert und nicht mehr veraendert. Dann wurde die Anzeige als Funktion des Stromes punktweise aufgenommen, wobei jedesmal die Einstellung des stationaeren Elektrodenstromes abgewartet wurde. Im stationaeren Zustand sind Strom und Konzentration nicht zeitabhaengig und durch $i = z \cdot F \cdot v \cdot c$ proportional zueinander.

Die Eichung der AAS-Anzeige in Strom- anstatt Konzentrations-einheiten ist fuer die weitere Auswertung sehr bequem: nach Umrechnung mittels der Eichkurve liegen die Korrosionsmessungen als (gefaltete) Korrosionsstromkurven vor und koennen unmittelbar mit dem gesamten Elektrodenstrom verglichen werden.

Diese Eichung wurde zwischen den Messungen haeufig wiederholt. Wenn sich groessere Abweichungen zwischen aufeinanderfolgenden Eichkurven ergaben, als aus der AAS-Genaugkeit zu erwarten war, wurden die dazwischenliegenden Messungen verworfen.

3 Die Ermittlung der Verteilungsfunktion

3.1 Die normierte Verteilungsfunktion

Zur Ermittlung der Verteilungskurve der Stroemungsapparatur wurde eine Silberelektrode benutzt, da Silber im sauren Elektrolyten keine Passivschicht bildet, sodass die Stromausbeute fuer die Silberaufloesung unter den angewandten Versuchsbedingungen immer 100% betraegt.

Ausserdem ist die Genauigkeit des AAS fuer Silber mit ca. $0.1 \text{ ppm} \pm 1$ bis 3% vom Messwert besser als fuer Nickel mit ca. $0.25 \text{ ppm} \pm 2$ bis 5% vom Messwert. Die ppm-Angabe entspricht der Grenzempfindlichkeit, die %-Angabe ist fuer groessere Konzentrationen massgeblich, ihr Wert haengt von der optimalen Einstellung des Spektrometers, der Konstanz der Flammeneinstellung, der Guete (dem Alter) der verwendeten Spektrallampe und der Konzentration der zu untersuchenden Loesung ab.

Wie schon in Abb. 2 qualitativ gezeigt wurde, ergibt sich die fuer eine bestimmte Stroemungsgeschwindigkeit charakteristische Verteilungsfunktion als Konzentrationskurve am Ausgang der Stroemungsapparatur, wenn der Elektrode ein kurzer anodischer Stromimpuls (Impuls-laenge 1 sek) zugefuehrt wurde. Der im Vergleich zur Breite der Verteilungsfunktion kurze Impuls der Dauer $\Delta t'$ kann als Distribution betrachtet werden. Dadurch reduziert sich das Integral (2) zu Gleichung

$$c(t) = K(t-t') \cdot i \cdot \Delta t' = K(t-t') \cdot Q ,$$

sodass sich die Verteilungsfunktion $K(t-t')$ durch Messung der einem solchen Impuls folgenden Konzentrations-Zeit-Kurve am Ausgang der Stroemungsapparatur, normiert auf die Einheit der Ladung ergibt:

$$K(t-t') = c(t)/Q .$$

$c(t)$ wird entsprechend der Eichung des AAS in Ampere gemessen. $K(t-t')$ hat die Dimension sek^{-1} , da die Faltung einerseits eine Integration ueber die Zeit darstellt, andererseits aber die Dimension der zu faltenden Groesse nicht veraendern darf.

3.2 Die Abhaengigkeit der Verteilungsfunktion von der Stroemungsgeschwindigkeit

Die Form dieser Verteilungsfunktion ist von der Stroemungsgeschwindigkeit v des Elektrolyten abhaengig. Abb. 6 zeigt die fuer verschiedene Stroemungsgeschwindigkeiten gemessenen Kurven. Es erscheint sinnvoll, diese Kurven durch die Zeitdifferenz zwischen dem erzeugenden Impuls und dem Maximum der Kurve, der Verzoegerung Δt , sowie durch ihre Halbwertsbreite B zu beschreiben. Die Abhaengigkeit dieser Groessen von der Stroemungsgeschwindigkeit ist in Abb. 7 und Tabelle 1 dargestellt.

v (ml/min)	Δt (sek)	B (sek)
3,8	53	108
7,2	43	77
9,0	34	55
10,9	32	46,5
13,3	30	51
15,0	29	44,5

Tabelle 1: Die Abhaengigkeit zwischen Stroemungsgeschwindigkeit und Verzoegerung Δt und Halbwertsbreite B der Verteilungskurven.

Eine qualitative Betrachtung dieser Abhaengigkeit ergibt Uebereinstimmung mit theoretischen Vorstellungen:

Die Verzoegerung haengt umgekehrt proportional von der Stroe-

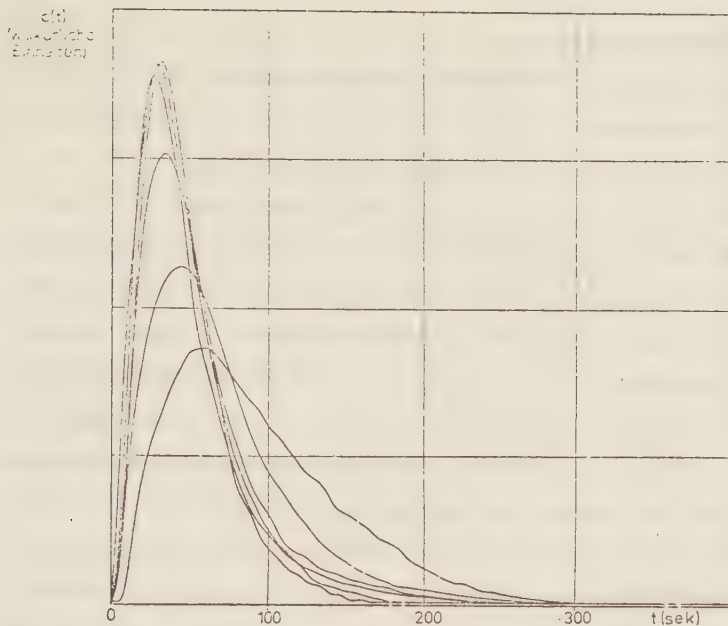


Abb. 6: Verteilungskurven fuer verschiedene Stroemungs-
geschwindigkeiten: 3,8; 7,2; 9,0; 10,9; 13,3 und 10,0 ml/min

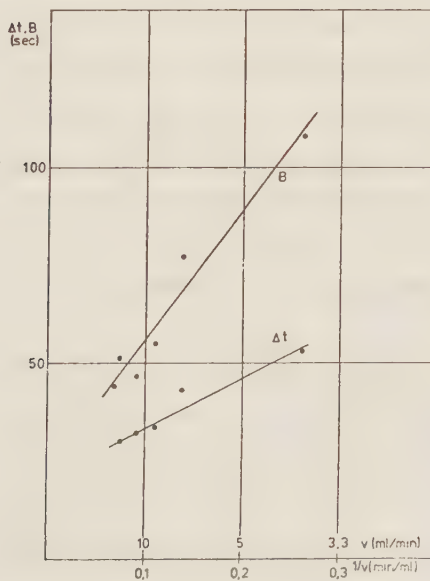


Abb. 7: Die Ab-
haengigkeit zwi-
schen Stroemungs-
geschwindigkeit v
Verzoegerung Δt
und Halbwertsbrei-
te B der Vertei-
lungskurven

mungsgeschwindigkeit ab; bevor die Ionen jedoch in die als laminar angenommene Stroemung gelangen, muessen sie die Diffusionsgrenzschicht ueberwinden, deren Dicke (angelehnt an das von Vielstich (6) diskutierte Beispiel der parallel angestromtem ebenen Platte) umgekehrt proportional zur Wurzel aus der Stroemungsgeschwindigkeit ist. Der Stofftransport in der Diffusionsgrenzschicht wird durch das zweite Ficksche Gesetz bestimmt, aus dem man ersieht, dass bei kleinen Konzentrationsgradienten der Stofftransport stark verlangsamt wird. Daraus erklaert sich die Kurvenform mit einem schnellen Anstieg der Konzentration als Folge eines kurzen Stromimpulses und einem im Verhaeltnis langsameren Abfall.

Traegt man die Verzoeigerung Δt ueber $1/v$ auf, so ergibt sich eine Gerade. Aus ihr geht hervor, dass zu Anfang (im Bereich des Maximums) bei hohen Konzentrationsgradienten die Veraenderung von Δt also hauptsaechlich durch den unterschiedlich schnellen Stofftransport in der Stroemung hervorgerufen wird. Eine Abschaetzung des diffusionsbedingten Anteils z. B. durch Integration des zweiten Fickschen Gesetzes ist wegen der unterschiedlichen Diffusionsschichtdicke entlang der Elektrode und der im vorliegenden Fall zeitlich veraenderlichen Randbedingungen nicht moeglich. Aus dem gleichen Grunde wird auch die Abhaengigkeit zwischen der Stroemungsgeschwindigkeit und der noch staerker diffusionskontrollierten Halbwertsbreite nicht weiter diskutiert.

Ausfuehrlicher muss jedoch noch das Verhalten der Stroemungsapparatur fuer eine konstante Stroemungsgeschwindigkeit betrachtet werden, um die Anwendbarkeit von Gl. (2) sicherzustellen:

a) Die in einem Eichimpuls (Silber) enthaltene Ladungsmenge

und das Integral ueber die zeitliche Konzentrationsverteilung sind durch das Faradaysche Gesetz zueinander proportional (siehe Abb. 2):

$$\int_{-\infty}^{\infty} i \cdot dt = Q = \int_{-\infty}^{\infty} c(t) \cdot dt ,$$

wobei $c(t)$ entsprechend der Eichung des AAS wieder in Strom-einheiten eingesetzt wird.

b) Die Form der Verteilungskurve ist von der Groesse der Ladungsmenge Q unabhaengig, da der Transport in der Stroemung nicht von der Konzentration abhaengt und das die Diffusion beschreibende zweite Ficksche Gesetz in c fuer die hier vorliegenden verduennten Loesungen linear ist, sodass fuer verschiedene Ladungsmengen Q_i gilt: $c_i(t)/Q_i = K(t)$; $K(t)$ ist die auf die Einheit der Ladungsmenge normierte Verteilungsfunktion.

c) Wegen dieser Linearitaet ist auch die Summation der zu aufeinanderfolgenden Stromimpulsen gehoerenden Verteilungsfunktionen zu einer Konzentrationskurve moeglich, wie Vetter (7) ausfuehrlich dargelegt hat.

3.3 Die Genauigkeit der Verteilungskurven

Sowohl fuer Silber- als auch fuer Nickelmessungen wurden als hauptsaechliche Fehlerquellen fuer die Konzentrationsmessungen zwei Ursachen festgestellt:

- Die Position des Ansaugschlauches am Elektrolytaustritt relativ zu den Stroemungsaeden des Elektrolyten,
- kurzzeitige spontane Anzeigeschwankungen des AAS von ca. 1 Sekunde bis zu einigen Minuten Dauer, deren maximale Groesse bei den Nickelmessungen etwa einer Stromaenderung von 0,2 mA entsprach.

Es ist leicht zu sehen, dass der Zeitpunkt des Maximums durch

diese Fehlerquellen sehr viel weniger beeinflusst wird als die Halbwertsbreite, da nur bei ihr eine Parallelverschiebung entlang der Konzentrationsachse auch eine Verschiebung des Halbwertspunktes entlang der Zeitachse bewirkt. Der Einfluss dieser Fehlerquellen auf die Nickelmessungen soll bei deren Diskussion behandelt werden, hier soll nur die Genauigkeit der Verteilungskurven behandelt werden.

Die Stromimpulse, mit denen diese Kurven erzeugt wurden, waren immer eine Sekunde lang und enthielten eine Ladungsmenge von $20 \text{ mCoul} \pm 2\%$. Die Impulszeit und die Impulshöhe wurden durch Messung des Spannungsabfalls am Widerstand R in der galvanostatischen Schaltung mit einem Speicheroszillografen gemessen, der vorher mit einer Sollspannungsquelle und einem auf $0,1\%$ genauen RC-Generator geeicht wurde. Der Fehler ergibt sich aus der Ablesegenauigkeit des Oszillografen; der relative Fehler von aufeinanderfolgenden Impulsen fuer jeweils eine Stroemungsgeschwindigkeit liegt mit Sicherheit unter 1% . Zur Fehlerbetrachtung wird die Fläche der Verteilungskurven nach der Eichung integriert und mit der Ladungsmenge des Impulses verglichen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Die Messungen zu einer Stroemungsgeschwindigkeit wurden in kurzen Zeitabstaenden durchgefuehrt. Der Fehler des Mittelwertes beschreibt etwa den Einfluss der Eichkurve und der Ladungsmenge des Impulses, die Differenzen der Einzelmessungen zum Mittelwert bschreiben die Genauigkeit einer einzelnen Messung, die etwa 2% betraegt. Wie sich die Fehler der Verteilungskurve auf die Ergebnisse der Korrosionsmessung auswirken, soll ebenfalls bei deren Diskussion behandelt werden. Abb. 8 zeigt die Messkurven, die fuer Tabelle 2 ausgewertet wurden.

Str.-Geschw. (ml/min)	Messung Nr.	Flaeche (mCoul)	Fehler (%)
3,8	1	19,72	-1,4
	2	18,82	-10,9
	Mittelwert		-6,1
7,2	1	19,78	-1,1
	2	19,90	-0,5
	Mittelwert		-0,8
9,0	1	20,22	+1,1
	2	20,99	+5,0
	Mittelwert		+3,1
10,9	1	18,96	-5,2
	2	19,86	-0,7
	Mittelwert		-2,9
13,3	1	19,76	-1,2
	2	19,48	-2,6
	Mittelwert		-1,9
15,0	1	18,34	-8,3
	2	19,02	-4,9
	Mittelwert		-6,6

Tabelle 2: Zur Genauigkeit der in der Verteilungskurve
gespeicherten Ladungsmenge

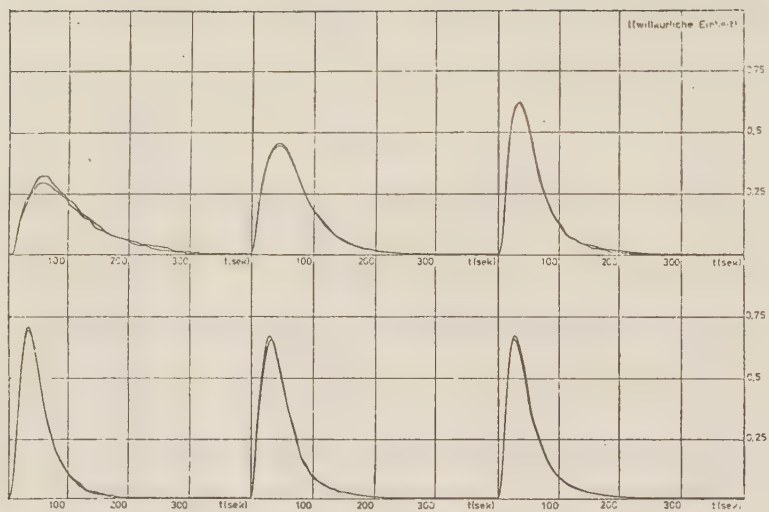


Abb. 8: Vergleich einzelner Verteilungskurven zur Abschätzung ihrer Genauigkeit (siehe Tabelle 2). Von links nach rechts: 3,8; 7,2; 9,0; 10,9; 13,3 und 15,0 ml/min.

4 Das Auswertverfahren

4.1 Das Faltungsintegral

Das Integral
$$c(t) = \int_{-\infty}^{\infty} K(t-t') * i_K(t') * dt' \quad (2)$$

soll jetzt ausführlich diskutiert werden.

Die Verteilungsfunktion K ist natürlich für jede Strömungsgeschwindigkeit anders. Die folgenden Betrachtungen dieses Abschnitts sind für eine beliebige feste Strömungsgeschwindigkeit gültig, $c(t)$ habe wieder die Dimension Ampere.

Aus dem Erhaltungssatz, dass im Elektrolyten genausoviel Ionen vorhanden sein müssen, wie als Korrosionsstrom aufgelöst wurden, ergibt sich die Forderung

$$\int_{-\infty}^{\infty} K(t-t') * dt' = 1 \quad (3).$$

Die Notwendigkeit dieser Forderung lässt sich erkennen, wenn man Abb. 2 betrachtet, bei der die Flächen des Stromimpulses und der resultierenden Konzentrationskurve einander gleich sein müssen, wenn man über t integriert. Der Stromimpuls $i_K(t')$ ist nur während des sehr kurzen Zeitabschnittes $d\tau$ zu dem in diesem Fall festen Zeitpunkt t' ungleich Null, sodass man $K(t-t')$ während dessen Länge als konstant ansehen kann. Mit dieser Überlegung reduziert sich das Faltungsintegral (2) zu dem Produkt

$$c(t) = K(t-t') * i_K(t') * d\tau = K(t-t') * Q \quad (4).$$

Die Forderung nach Flächengleichheit lautet dann

$$Q = \int_{-\infty}^{\infty} c(t) * dt = Q * \int_{-\infty}^{\infty} K(t-t') * dt \quad (5)$$

daraus folgt
$$\int_{-\infty}^{\infty} K(t-t') * dt = 1.$$

Zu den Integrationsgrenzen müssen noch einige Bemerkungen gemacht werden:

Die Funktion $K(\tau)$ kann aufgrund ihrer Entstehung in der Stroemungsapparatur nur fuer $\tau > 0$ von Null verschieden sein, deshalb braucht das Argument $(t-t')$ im Integral nur positive Werte anzunehmen und t kann als obere Integrationsgrenze fuer die Integrationsvariable t' gesetzt werden. Fuer sehr grosse Werte von τ konvergiert $K(\tau)$ gegen Null, deshalb geht dann auch das Produkt $K(t-t') \cdot i_K(t')$ gegen Null. Wie Abb. 6 zeigt, ist bei allen Stroemungsgeschwindigkeiten $K(\tau)$ nach 400 Sekunden im Rahmen der Messgenauigkeit laengst gleich Null, sodass als untere Integrationsgrenze der Wert $(t - 400 \text{ sek})$ eingesetzt wurde.

4.2 Die quantitative Bestimmung der Korrosionsprodukte
Ein Ziel der Korrosionsmessungen war es, die in der Nickelpassivschicht gespeicherte Ladung als Funktion des Elektrodenpotentials zu ermitteln. Bei den dazu durchgefuehrten galvanostatischen Umschaltmessungen ist der gesamte Elektrodenstrom durch eine Stufenfunktion darstellbar, wobei vor dem Umschalten der Gesamtstrom gleich dem Korrosionsstrom ist, nach dem Umschalten die Summe von Korrosionsstrom und Schichtbildungsstrom darstellt, bis er nach erfolgter Schichtaenderung wieder gleich dem Korrosionsstrom in dem neuen stationaeren Zustand ist (es ist denkbar, dass sich nach Erreichen dieser Stromgleichheit das stationaere Elektrodenpotential noch nicht voellig eingestellt hat, weil z.B. noch Umlagerungen in der Passivschicht auftreten). Den schematischen Stromverlauf bei diesen Messungen zeigen Abb. 9a und 9b. In der folgenden Abb. (10 a,b) sind der Gesamtstrom und der gemessene Konzentrationsverlauf schematisch dargestellt. Zusaetzlich ist gestrichelt das Ergebnis der berechneten Faltung des Gesamtstromes eingezeichnet. Diese Kurve stellt den Konzentrationsver-

lauf dar, der sich bei voelliger Umsetzung des Gesamtstromes in Korrosionsprodukte ergaebe. Die Differenz der beiden Kon-

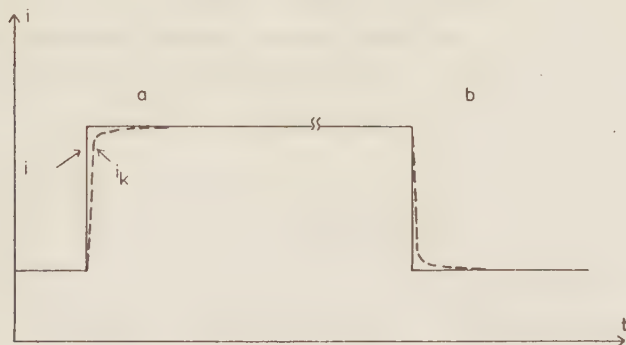


Abb. 9: Gesamtstrom und Korrosionsanteil bei Umschaltmessungen (schematisch); a) bei Erhoehung, b) bei Erniedrigung der Stromdichte

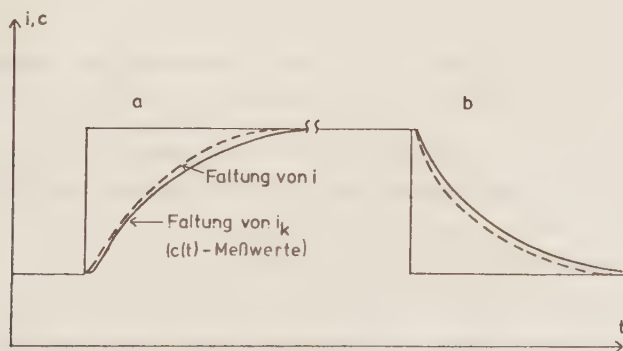


Abb. 10: Gesamtstrom und Faltungen zu Abb. 9

zentrationen stellt also den fuer den Schichtaufbau verbrauchten Teil des Stromes bzw. die durch Schichtabbau zu- saetzlich erzeugten Nickelionen dar.

$$\begin{aligned}
 c''(t) - c(t) &= \int_{t-400sek}^t K(t-t') * [i(t') - i_k(t')] * dt \\
 &= \int_{t-400sek}^t K(t-t') * i_s(t') * dt
 \end{aligned}$$

Diese Differenz zweier Faltungen ist selbst natuerlich auch eine Faltung. Deshalb kann man ihr keine direkte Information zum zeitlichen Verlauf der Schichtveraenderung entnehmen. Ihr Integral ergibt die Differenz der in der Schicht gespeicherten Ladungsmenge bezueglich der stationaeren Anfangs- und Endzustaeende.

4.3 Die Entfaltung der Messkurven und die Bestimmung des zeitlichen Verlaufs der instationaeren Korrosion

Die Verteilungskurve gibt an, wie Stroemung und Diffusion den Durchtrittsstrom fuer die Korrosionsreaktion am Silber (bzw. Korrosion und Schichtveraenderung am Nickel) veraendern, bevor er als Konzentration gemessen werden kann. Aus der Integralgleichung (2) kann die Funktion $i_K(t')$ berechnet werden, wenn die beiden anderen Funktionen $c(t)$ und $K(t-t')$ bekannt sind. Damit ist der tatsaechliche zeitliche Verlauf des Korrosionsstromes $i_K(t')$, der durch die zeitliche Verzoeigerung zwischen Korrosion und analytischem Nachweis zur Funktion $c(t)$ verzerrt wird, zurueckgewinnbar. Fuer dieses Problem gibt es verschiedene Loesungsansaetze, die kurz erwaehnt seien:

a) Die Fredholmsche Loesungsmethode (8):

Die Einfuehrung des bestimmten Integrals als Grenzwert einer konvergierenden Summe nach Riemann fuehrt fuer eine feste Zeit t_i zu der Gleichung

$$c(t_i) = \int_{t_i-400\text{sek}}^{t_i} K(t_i-t') \cdot i_K(t') \cdot dt' = \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{j=0}^n K(t_i-t_j) \cdot i_K(t_j)$$

wobei $t_j = t_i - 400 \cdot j/n$ eine aequidistante Zerlegung des Integrationsbereichs in n Punkte ist. Zerlegt man das Zeitintervall der Konzentrationsmessung in ebensoviele Punkte, erhaelt man ein loesbares System linearer Gleichungen, da n wegen der

endlichen Messgenauigkeit auch endlich bleiben kann.

b) Die Loesung mittels Laplace-Transformation (9):

Diese Methode ist besonders fuer elementar darstellbare Funktionen geeignet, da die Laplace-Transformierten der meisten dieser Funktionen entweder ebenfalls elementare Funktionen sind oder aber tabelliert vorliegen. Die Funktion $c(t)$ wird in eine Funktion $z(s) = L[c(t)]$ transformiert; die Ruecktransformation ergibt $L[z(s)] = L^{-1}[L[c(t)]] = c(t)$. Fuer Faltungsintegrale ergibt sich durch die Transformation eine bedeutende Vereinfachung. Das Integral ueber das Produkt zweier Funktionen geht ueber in das Produkt der Laplace-Transformierten dieser Funktionen:

$$L[c(t)] = L\left[\int_{t-400\text{sek}}^t K(t-t') * i(t') * dt'\right] = L[K(t-t')] * L[i(t')] ,$$

sodass man $i(t') = L^{-1}[L[c(t)] / L[K(t-t')]]$

als Quotienten zweier Funktionen berechnen kann. Fuer die bei den Messungen mit der Stroemungsapparatur auftretenden Funktionen muessen also die Laplacetransformierten berechnet werden; das bedeutet jedoch, dass die punktweise gemessenen Funktionen nach einem orthonormalen Funktionensystem entwickelt werden muessen, dessen Laplacetransformierte (z.B. tabelliert) bekannt sind.

c) Die Entfaltungsmethode von Ergun (10):

Bei dieser Methode wird die Funktion $c(t)$ noch einmal mit $K(t-t')$ gefaltet, dann die Differenz von $c(t)$ und dieser Faltung gebildet und zu $c(t)$ addiert (Abb. 11). Das Ergebnis ist eine staerker als $c(t)$ profilierte Kurve. Mit ihr wird dieser Iterationsschritt wiederholt usw. und die Faltung der jeweils erhaltenen Kurve mit $c(t)$ verglichen, bis die Abweichungen voneinander kleiner als ein vorgegebener Wert sind; dann ist

das Ergebnis der letzten Iteration mit hinreichender Genauigkeit gleich der Funktion $i(t')$, denn beide ergeben bei der (eindeutigen) Faltung ja $c(t)$.

Bei der Abwägung dieser drei Methoden gegeneinander wurde der letzteren der Vorzug gegeben, da bei Methode a) die Matrix zur Lösung des Gleichungssystems in der Rechenanlage einen Speicherplatzbedarf von 400×400 (Rechner-)Worten gehabt hätte, der die Kapazität der zur Verfügung stehenden Rechner weit überschreitet und zu einer komplizierten Overlay-Struktur der Rechenprogramme geführt hätte. Bei Benutzung der Laplace-Transformation ist der rechnerische Aufwand für die Entwicklung der Messkurven in einem orthonormalen Funktionensystem schon sehr aufwendig, dazu hätte die Laplace-Transformation dann auf Summen elementarer Funktionen angewendet werden müssen, wodurch der Vorteil ihrer bequemen Anwendung verlorenginge.

Das von Ergun für die Anwendung in der Röntgenspektroskopie entwickelte Verfahren hat entscheidende Vorzüge gegenüber den beiden anderen: es ist übersichtlich, benötigt als iteratives Verfahren wenig Speicherplatz im Rechner und konvergiert schnell (ca. 5 bis 15 Iterationen). als Nachteil ist zu nennen, dass bisher noch keine Theorie seiner Konvergenz existiert, sodass es Funktionen geben mag, für die es nicht anwendbar ist - diese Möglichkeit scheidet aber als Fehlerquelle bei der vorliegenden Untersuchung aus, da die (eindeutige) Faltung des Ergebnisses wieder mit $c(t)$ verglichen wird.

Sehr wichtig für die Anwendung des Verfahrens ist jedoch, dass vor Beginn der Rechnung die Zeitdifferenz Δt zwischen dem Stromimpuls und dem Maximum der Kernkurve gleich Null gesetzt wird, d.h. in den einzelnen Iterationsschritten darf

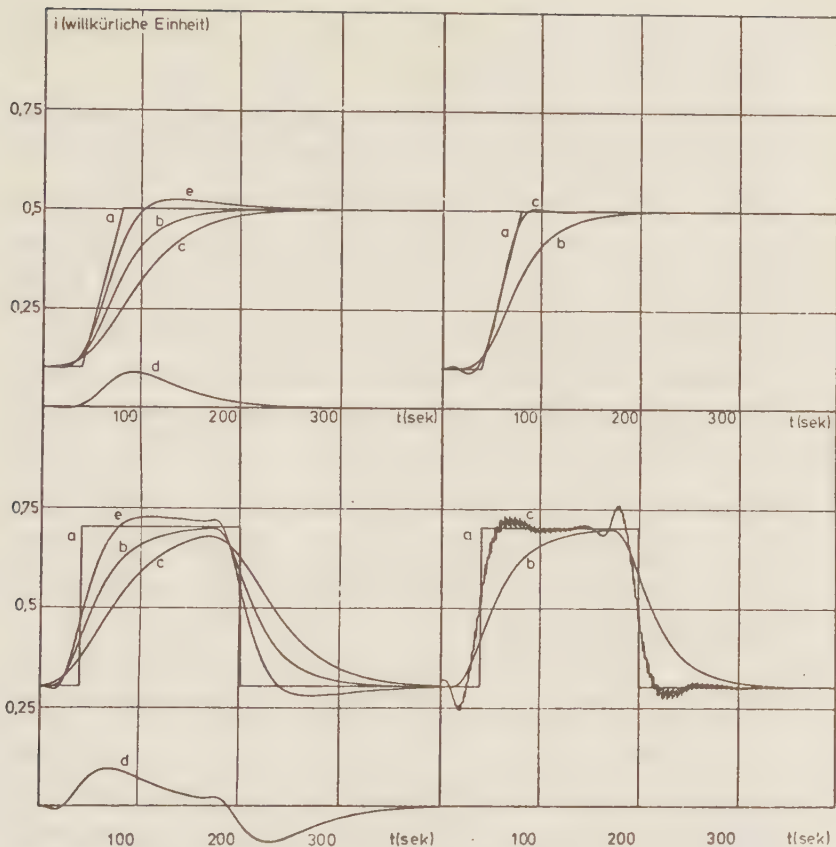


Abb. 11 (links): Entfaltung: a) Testkurve, b) ihre Faltung, c) erneute Faltung, d) Differenz e) 1. Iterationsschritt.

Abb.12 (rechts): a) Testkurve, b) Faltung, c) Entfaltung

ein Maximum durch die erneute Faltung nicht seitlich verschoben werden, weil sonst die Differenzbildung zu unsinnigen Ergebnissen fuehrt, wie anhand von Abb. 11 zu ersehen ist. Deshalb kann die zeitliche Verschiebung nicht waehrend der Entfaltung beruecksichtigt werden, sondern die $i_k(t')$ -Kurve ist nach der Entfaltung um Δt parallelverschoben. Damit sie mit

der Kurve fuer den gesamten Elektrodenstrom korreliert, muss diese auch verschoben werden.

Zur Ueberpruefung dieser Entfaltungsmethode wurde eine Reihe von Testkurven gebildet, mit der fuer die Messungen benutzten Verteilungskurve gefaltet und dann wieder entfaltet. Zwei Ergebnisse dieser Ueberpruefung sind in Abb. 12 gezeigt. Bei diesen Testkurven wurde die gleiche "Messpunktdichte" gewaehlt wie bei den Korrosionsmessungen. Durch Erhoehung dieser Messpunktdichte liesse sich noch eine wesentliche Verbesserung erreichen, jedoch steigt der Aufwand an Rechenzeit und Speicherplatzbedarf dann beträchtlich an.

Die Entfaltung von Messkurven erreicht diese Qualitaet allerdings nicht, da die in der Apparatur entstandene Faltung anders als die mit dem Computer errechnete Faltung Messwertschwankungen aufweist.

4.4 Die Messwerterfassung und das Rechenprogramm fuer die Auswertung

Bei allen Messungen wurden das Elektrodenpotential und die AAS-Anzeige kontinuierlich mit einer Papiervorschubgeschwindigkeit von 300 mm/min aufgezeichnet. Dadurch ist die zeitliche Beziehung zwischen der Umschaltung des Elektrodenstromes und der AAS-Anzeige exakt festgelegt.

Die Anzeigeschwankungen des AAS verursachten im Frequenzbereich von ca. ein bis zehn Herz eine Rauschamplitude von etwa 2 mm. Deshalb wurde durch diese Schreiberkurven eine Mittelwertskurve gezeichnet, deren Werte in Sekundenabstaenden abgelesen wurden. Die Laenge einer Aufzeichnung wurde einheitlich auf 400 Sekunden festgelegt, da sich in dieser Zeit der Wert des jeweiligen stationaeren Elektrodenstromes im Rahmen

der Messgenauigkeit eingestellt hatte.

Mit einem ersten Rechenprogramm wurden die Messwerte (in mm Schreiberanzeige) und die dazugehoerige Eichkurve eingelesen und die Korrosionsstromkurve $c(t)$ in der Masseinheit Milliampere erzeugt. Die zwischen zwei Eichpunkten liegenden Messpunkte wurden durch lineare Interpolation gebildet. Die Eichkurven bestanden aus acht bis zwolff Punkten. Da die Eichkurven im Bereich hoeherer Konzentrationen leicht gekruemmt sind, ergeben sich durch die lineare Interpolation geringfuegig zu hohe Stromwerte. Der integrale Fehler, der durch dieses Verfahren entsteht, ergibt im unguenstigsten Fall (alle Messwerte bei hohen Konzentrationen und genau in der Mitte zwischen zwei Eichpunkten) ca. +5 mCoul, sodass der durch die Eichung verursachte mittlere Fehler der Messung mit Sicherheit kleiner als +2,5 mCoul angenommen und somit im Vergleich mit dem Gesamtfehler der Messungen vernachlaessigt werden kann.

Zur Auswertung wurden diese Korrosionsstromkurve $c(t)$ und die dazugehoerige Gesamtstromkurve $i(t)$ dann in ein Rechenprogramm eingelesen, das zur Integration der Flaeche und zur Faltung der Stromkurve oder Entfaltung der Messkurve mit der jeweiligen Verteilungskurve diente. Die Basis dieses Programms ist ein Unterprogramm zur punktweisen Integration von Kurven nach der Simpsonschen Regel, wobei jeweils fuenf aufeinanderfolgende Kurvenpunkte als Punkte eines Polynoms vierten Grades interpretiert werden, mit dem der Verlauf der Messkurve in der Umgebung des mittleren Punktes wesentlich genauer approximiert wird als z.B. mit einer Trapezregel, die zwischen zwei aufeinanderfolgenden Punkten linear interpoliert.

Bei der Faltung muss fuer jeden Punkt der zu berechnenden Kurve eine solche Integration durchgefuehrt werden, deshalb be-

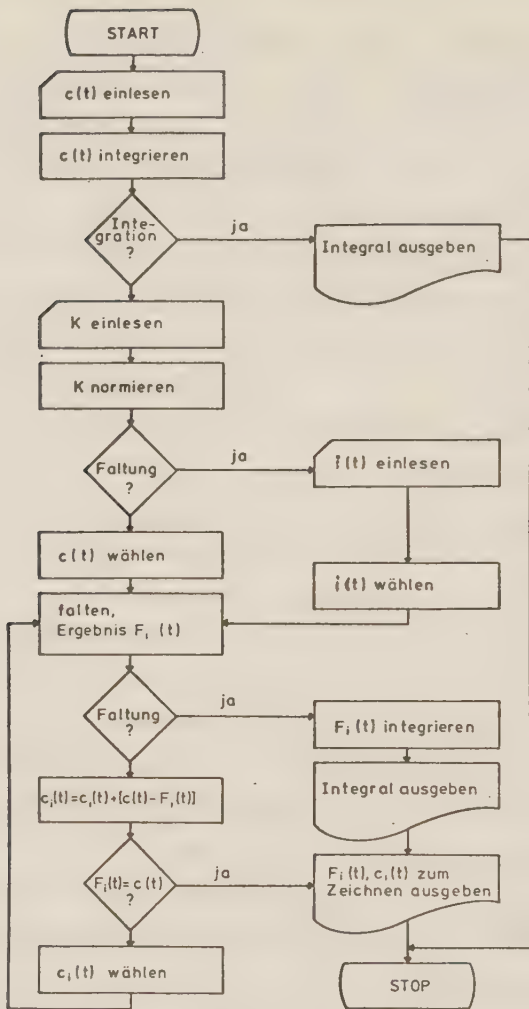


Abb. 13: Flussdiagramm des Rechenprogramms zur Integration, Faltung und Entfaltung von Messkurven

anspruchen das Faltungsprogramm und noch mehr das Entfaltungsprogramm, bei dem fuer jeden Iterationsschritt eine Faltung durchgefuehrt wird, verhaeltnismaessig viel Rechenzeit. Das Flussdiagramm fuer Faltung und Entfaltung ist in Abb. 13 dargestellt. Dieses Programm ist in Algol geschrieben.

4.5 Korrosionsmessungen am Silber

Um die Messmethode zu testen, wurden anfaenglich Korrosionsstromkurven von Silberelektroden aufgenommen. Da bei Silberelektroden im sauren Elektrolyten $i_K = i$ gilt, bieten diese Messungen eine Moeglichkeit, Entfaltung und Gesamtstromkurve zu vergleichen. Eine dieser Messungen zeigt Abb. 14.



Abb. 14: Korrosionsmessung am Silber als Test des Entfaltungsverfahrens: a) Messkurve, b) Stromkurve, c) Entfaltung der Messkurve

5 Messergebnisse am passiven Nickel und deren Auswertung

Vor den Messungen wurde die Messelektrode durch mindestens einstuendigen Betrieb bei einem anodischen Strom von 5 mA im stroemenden Elektrolyten in einen reproduzierbaren Anfangszustand gebracht. Als Elektrolyt diente bei allen Messungen HClO_4 (1 Mol/ltr, pH = 0,08; hergestellt aus tridestilliertem Wasser und p.a.-Perchlorsaeure), die zuvor mehrere Stunden mit Reinststickstoff (Verunreinigungen $< 10^{-5}$ Anteile) von geloestem Sauerstoff befreit wurde, dessen Reduktion bei Potentialen unter 1000 mV eine nicht vernachlaessigbare Grenzstromdichte ergeben haette. Waehrend der Messungen wurde an dem Stickstoffeinlass in das Vorratsgefaess Reinststickstoff im Ueberschuss vorbeigefuehrt, sodass der Elektrolyt auch hier nicht mit Sauerstoff in Beruehrung kommen konnte. Die Elektrolyttemperatur betrug bei allen Versuchen $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ und wurde mit einem Thermostaten (Haake Typ F) konstant gehalten.

Das Diffusionspotential zwischen dem Elektrolyten und der Schwefelsaeure der Bezugselektrode wurde nach der Hendersonschen Gleichung zu -8,8 mV berechnet. Eine genaue Potentialangabe ist bei den vorliegenden Versuchen jedoch nur fuer den passiven Zustand sinnvoll, in dem das Potential der Messelektrode von der Konzentration der Nickelionen im Elektrolyten vor der Oberflaeche unabhaengig ist, wie sich aus folgender Ueberlegung ergibt: Das Elektrodenpotential im Passivbereich liegt wesentlich ueber dem Gleichgewichtspotential einer Oxid-elektrode, sodass die kathodische Teilstromdichte der Durchtrittsreaktion (nur sie haengt von der Konzentration der oxidierten Substanz ab) vernachlaessigbar klein ist und die Korrosionsstromdichte mit der anodischen Teilstromdichte identifiziert werden kann, die von der Nickelionenkonzentration

unabhaengig ist. Vetter und Arnold (11) haben diese Vetter-sche Ueberlegung (12) am Nickel fuer Konzentrationen bis hinauf zu Konzentrationen von 1 Mol/ltr. experimentell be-staetigt.

Im aktiven Zustand ist das Elektrodenpotential von der Kon-zentration der Nickelionen nach der Nernstschen Gleichung ab-haengig. Diese Konzentration ist aber wegen der komplizierten Stroemungs- und Diffusionsverhaeltnisse in der Stroemungsappa-ratur unbekannt, sodass hier eine genaue Potentialmessung un-ter Beruecksichtigung des Diffusionspotentials der Bezugsselek-trode nicht sinnvoll ist. Deshalb werden im aktiven Zustand nur zwei Potential-Mittelwerte angegeben: -60 mV fuer alle ka-thodischen Stroeme und +70 mV fuer die anodischen Stroeme.

Aus dem spezifischen Widerstand des Elektrolyten ($3,3\Omega \cdot \text{cm}$, gemessen bei 3 kHz) und den Abmessungen von ME und Diaphragma errechnet sich fuer die hoechsten verwendeten Stromdichten von 5 mA/cm^2 zwischen der ME und der Diaphragmeninnenseite ein ohmscher Spannungsabfall von -2,9 mV. In den stationaeren Anfangs- und Endzustaenden der einzelnen Messungen betrug die Stromdichte maximal $0,4 \text{ mA/cm}^2$, sodass der Anteil des ohmschen Spannungsabfalls am gemessenen Potential immer vernachlaessigt werden kann. Der gesamte ohmsche Spannungsabfall zwischen der Messelektrode und dem Gegenelektrodenraum, gemessen mit einer dort angeordneten zweiten Bezugsselektrode, betrug $3,3 \pm 1 \text{ mV/mA}$. Der Anteil der Doppelschichtumladung an der insgesamt umge-setzten Ladungsmenge sei noch abgeschaetzt: Die Potentialver-aenderung bei einem Aktiv-Passiv-Uebergang liegt in der Groe-ssenordnung von ca. 1,5 Volt, wobei ein betraechtlicher An-teil auf die Potentialdifferenz ueber der Passivschicht ent-faellt, sodass die Potentialveraenderung an der Doppelschicht

sicherlich geringer ist. Nimmt man die Doppelschichtkapazität mit $50 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ an (*), so ergibt sich nach der Gleichung $\Delta Q = C \cdot \Delta U$ eine Ladungsmenge von maximal 1,5 mCoul (bzw. 0,08 mCoul/cm²); ein Wert, der gegenüber der Versuchsgenauigkeit von ca. 16 mCoul vernachlässigt werden kann.

Für die Korrosionsmessungen wurde eine Kapillare mit einer Durchflussgeschwindigkeit von 12,6 ml/min gewählt, die einen Kompromiss darstellt zwischen den sich widersprechenden Forderungen nach hoher zeitlicher Auflösung und langsamem Verbrauch des Elektrolytvorrats, da immer nur 5 Liter stickstoffgespülten Elektrolyts vorbereitet werden konnten.

5.1 Quantitative Bestimmung der korrodierten Nickelmenge und des Schichtauf- und abbaus

Das Prinzip der Umschaltmessungen wurde bereits in der Einleitung beschrieben. Um Uebergaenge vom aktiven in den passiven Zustand zu erzeugen, ist es jedoch nicht geeignet, da zum Passivieren grosse Stromdichten benoetigt werden, die bei der passiv gewordenen Elektrode sofort zur Sauerstoffabscheidung fuehren, wodurch wegen des unbekannten Anteils dieser Reaktion an der umgesetzten Ladungsmenge eine Auswertung nicht mehr moeglich ist. Deshalb wurden die Aktiv-Passiv-Uebergaenge mit einem kurzen anodischen Stromimpuls erzeugt, der dem kleineren konstanten Strom des stationaeren Anfangszustandes ueberlagert wurde (der stationaere Endzustand hatte dann wieder die gleiche Stromdichte wie der Anfangszustand). Die Groesse des Stromimpulses und seine Dauer waren sobemessen, dass die Elektrode zwar spontan passiviert wurde, das Poten-

(*) Messungen von Trueb, Truempeler und Ibl (14) ergaben Werte unter $40 \mu\text{F}/\text{cm}^2$.

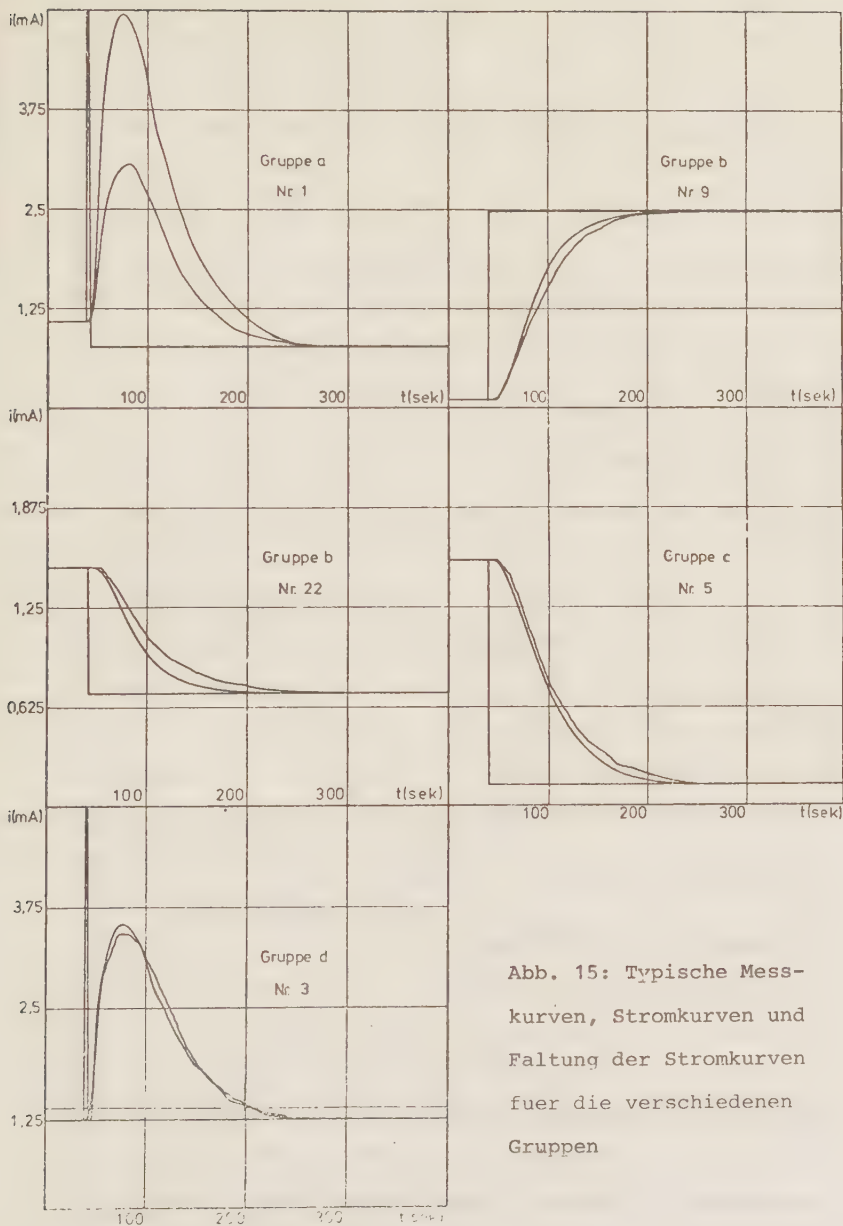


Abb. 15: Typische Messkurven, Stromkurven und Faltung der Stromkurven fuer die verschiedenen Gruppen

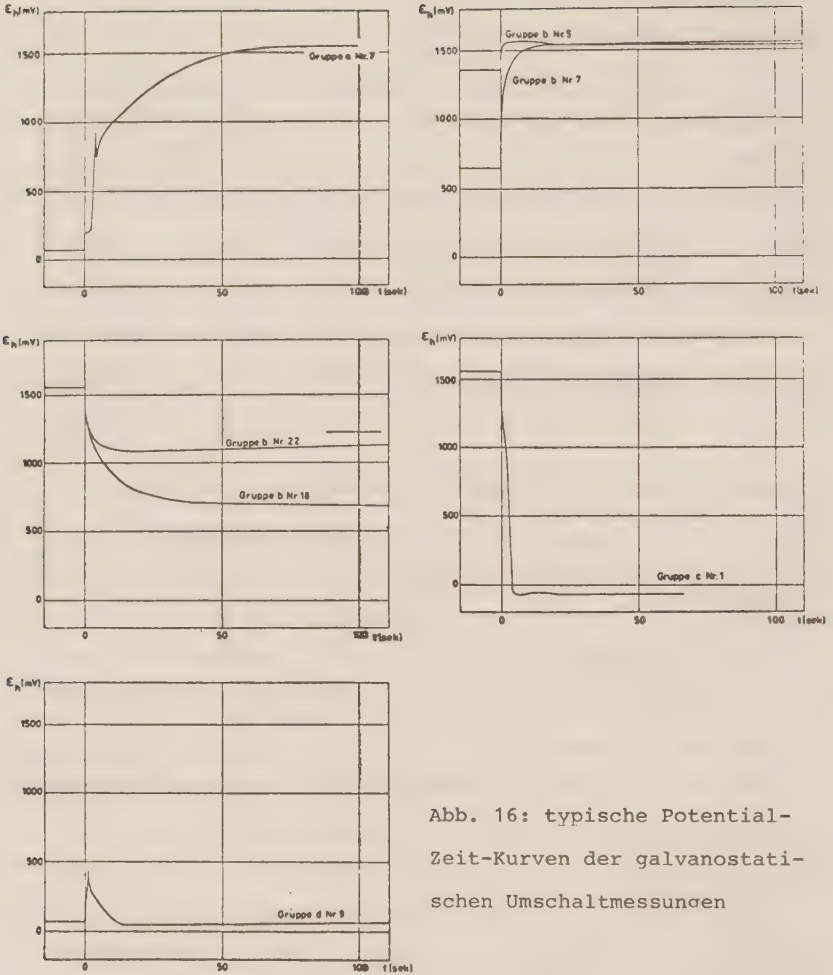


Abb. 16: typische Potential-Zeit-Kurven der galvanostatischen Umschaltmessungen

tial jedoch nicht ueber +1600 mV gelangte, sodass waehrend des Impulses keine Sauerstoffabscheidung stattfinden konnte.

Die Messungen zum Schichtauf- und -abbau lassen sich nach den verschiedenen Anfangs- und Endzustaenden in vier Gruppen unterteilen:

a) Aktiv- Passiv-Uebergaenge mit Hilfe eines Stromimpulses

- b) Passiv-Passiv-Uebergaenge zwischen verschiedenen Stromdichten, aufgeteilt in Messungen mit Stromerhoehung bzw. -verringerung
- c) Passiv-Aktiv-Uebergaenge durch Umschalten von anodischen auf kathodische Stroeme
- d) Aktiv-Aktiv-Uebergaenge ohne Schichtbildung als Kontrollmessungen zur Fehlerabschaetzung.

Abb. 15 zeigt jeweils eine typische Messkurve, die Stromkurve und die Faltung der Stromkurve in den einzelnen Gruppen. Die Hoehe der Stromimpulse ist etwa auf ein Zehntel verkuerzt dargestellt. Abb. 16 zeigt den jeweils typischen Potentialverlauf waehrend der Messungen.

Die Messungen dieser vier Gruppen und ihre Ergebnisse sollen im folgenden einzeln besprochen werden:

a) Aktiv-Passiv-Uebergaenge

Bei diesen Messungen wurde anstelle der Stromdichte-Umschaltung ein anodischer Impuls von bekannter Groesse und Zeitdauer benutzt. Die Impulshoehe betrug entweder 77 mA oder 100 mA, die Impulsdauer wurde variiert. Je nach der Groesse des dem Impuls unterliegenden konstanten anodischen Gleichstromes fuehrten die Messungen zu voneinander unterschiedlichen passiven Endzustaenden.

Im aktiven Anfangszustand dieser Messungen laeuft neben der anodischen Nickelaufloesung eine weitere Elektrodenreaktion ab, die kathodische Wasserstoffabscheidung. Das Normalpotential der aktiven Nickelelektrode btraegt $E_0 = -250 \text{ mV}$ fuer die Reaktion $\text{Ni} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2e^-$ (13); da die Ni^{2+} -Konzentration weit unterhalb von 1 Mol/ltr liegt, erniedrigt sich das zu der Versuchsbedingungen gehoerende Gleichgewichtspotential nach der Nernstschen Gleichung noch um 30 mV pro Zehnerpotenz der

Konzentration (fuer diese einfache Betrachtung seien die Aktivitaeten der betrachteten Spezies den Konzentrationen gleichgesetzt). Das Normalpotential der Reaktion $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ betraegt definitionsgemass $E_0 = 0 \text{ mV}$, das der H_2 -Konzentration des Elektrolyten entsprechende Gleichgewichtspotential ist mit Sicherheit positiver. Das sich ergebende Mischpotential liegt im Verhaeltnis der Austauschstromdichten zwischen den Gleichgewichtspotentialen der beiden Reaktionen, also positiver als das Nickel-Gleichgewichtspotential und negativer als das des Wasserstoffs, sodass die Nickelreaktion von links nach rechts und die Wasserstoffreaktion von rechts nach links ablaeuft. Fliesst ausserdem ein aeusserer Elektrodenstrom i , so ergibt sich die Bilanzgleichung $i = i_{\text{Ni}} + i_{\text{H}_2}$ fuer die beiden Reaktionen. Da i_{H_2} jedoch negativ ist, muss gelten $i_{\text{Ni}} > i$. In den Messkurven (Abbildung 17) und in Tabelle 3 ist fuer den aktiven Zustand jeweils der in der Stroemungsapparatur analytisch bestimmte Korrosionsstrom eingetragen, da er und nicht der Gesamtstrom in die Rechnung zur Ermittlung der in der Schicht gespeicherten Ladungsmenge eingeht.

Zur besseren Uebersicht sind in Abb. 17 Anfangs- und Endwerte einer jeden Messung durch eine Linie verbunden. Diese Linie stellt keine Aussage ueber die in der Schicht gespeicherte Ladungsmenge als Funktion des Potentials dar.

Die Messwerte reichen von ca. -10 mCoul bis ca. 140 mCoul ($-0,5$ bis 7 mCoul/cm^2) fuer die zum Schichtaufbau verbrauchte Ladungsmenge. Ihr Fehler betraegt, wie auch der aller anderen Messungen, ca. 16 mCoul ; er wurde aus den Messungen der Gruppe d) ermittelt. Eigentlich waere zu erwarten, dass alle Messergebnisse positiv sind und mit zunehmendem Potential des Endzustandes monoton groesser werden. Diese Diskrepanz erklart

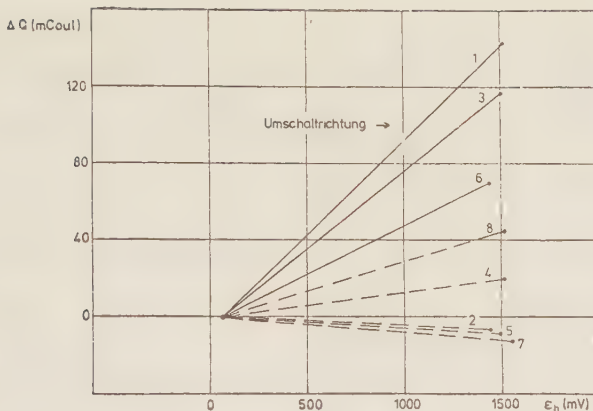


Abb. 17: Messergebnisse der Gruppe a)

Nr.	stationäre Anfangs-, Endwerte			Integrale		
	Potential (mV)	Strom (mA)	Art der Messg.	Strom	Konz. Schicht	
1	70 - 1512	1,085 - 0,777	Imp.	652	509	+143
2	70 - 1475	0,004 - 0,354	Um.	105	112	-7
3	70 - 1500	1,085 - 0,734	Imp.	452	335	+117
4	70 - 1522	1,138 - 0,769	Imp.	584	564	+20
5	70 - 1502	1,261 - 0,769	Imp.	608	617	-9
6	70 - 1440	0,787 - 0,385	Imp.	445	376	+69
7	70 - 1570	2,185 - 1,540	Imp.	1029	1041	-12
8	70 - 1520	1,149 - 1,006	Imp.	642	599	+43

Tabelle 3: Versuchsparameter und -ergebnisse der Gruppe a)

sich aber mit der berechtigten Annahme, dass die Elektrode bei Beginn der Messung zwar aktiv, jedoch noch zu einem gewissen Teil mit Resten der vorher vorhandenen Passivschicht belegt war. Auf die schlechte Reduzierbarkeit einer einmal gebildeten Passivschicht, die mit der Zeitdauer des passiven Zustandes noch schlechter wird, soll erst im Rahmen der allge-

meinen Diskussion aller Messergebnisse eingegangen werden. Die beiden groessten Werte dieser Gruppe passen jedoch gut zu den Werten der Gruppe b) (Passiv-Passiv-Uebergaenge) und auch zu den von anderen Autoren (21,22) mit verschiedenen Methoden ermittelten Werten (siehe Diskussion), sodass angenommen werden kann, dass ihr Anfangszustand etwa einer oxidfreien aktiven Elektrode entsprach. Die Elektrode jeweils so lange zu aktivieren, bis mit Sicherheit alles Oxid entfernt war, haette nach jeder Messung eine neue Eichung erfordert und anschliessend, bedingt durch die lange Dauer des passiven Zustandes waehrend der Eichung, eine noch laengere Reduktionszeit vor der naechsten Messung, sodass diese Gruppe von Messungen nicht weiter ausgedehnt wurde. Teilweise oxidbedeckte aktive Elektroden sind im Bereich der Wasserstoffentwicklung wegen der guten Elektronenleitfaehigkeit der Schicht, im Bereich der der aktiven Korrosion (nur an freien Teilen der Oberflaeche) wegen der geringen Abhaengigkeit des Potentials von der Stromdichte kaum von oxidfreien Elektroden unterscheidbar.

b) Passiv-Passiv-Uebergaenge

In dieser Gruppe wurde die Stromdichte im passiven Zustand von einem anodischen Wert auf einen neuen, ebenfalls anodischen Wert umgeschaltet. Im passiven Bereich faellt ein Teil des Elektrodenpotentials in der Schicht ab. Die Feldstaerke in der Schicht liegt bei 10^6 bis 10^7 V/cm; wie aus Messungen von Guenther Schulze und Betz (15) hervorgeht, erhaelt die Passivschicht dadurch eine Ionenleitfaehigkeit, deren theoretische Erklaerung durch Verwey (16), Mott (17) und Cabrera (18) mit den bekannten Vorstellungen ueber die Ionenleitfaehigkeit in Kristallen uebereinstimmt. Aufgrund dieser Ionenleitfaehigkeit koennen sich die Schichtdicke und die Stoechiometrie (so-

Nr.	stationaere Anfangs-, Endwerte			Integrale		
	Potential (mV)	Strom (mA)	Art der Messg.	Strom	Konz. Schicht (mCoul)	
1	1500 - 1550	0,770 - 1,910	Um.	658	663	-5
2	1510 - 1580	1,150 - 3,850	Um.	1292	1243	+43
3	1580 - 1625	3,850 - 7,270	Um.	2594	2599	-5
4	1475 - 1625	0,430 - 7,270	Um.	2280	2159	+61
5	1345 - 1522	0,100 - 1,290	Um.	407	412	-5
6	1525 - 1550	1,290 - 2,480	Um.	883	879	+4
7	650 - 1510	0,020 - 2,400	Um.	741	718	+23
8	650 - 1510	0,021 - 1,210	Um.	375	378	-3
9	1300 - 1550	0,100 - 2,480	Um.	774	758	+16
10	1477 - 1525	0,708 - 1,500	Um.	527	518	+10
11	1320 - 1500	0,108 - 1,000	Um.	318	312	+6
12	1330 - 1500	0,102 - 1,000	Um.	318	310	+8
13	1030 - 1500	0,048 - 1,000	Um.	313	301	+12
14	1550 - 1500	1,910 - 0,770	Um.	412	403	+9
15	1580 - 1510	3,850 - 1,150	Um.	708	748	-40
16	1625 - 1580	7,270 - 3,850	Um.	1654	1868	-14
17	1625 - 1475	7,270 - 0,430	Um.	800	875	-75
18	1550 - 650	2,400 - 0,020	Um.	226	268	-42
19	1550 - 650	2,400 - 0,021	Um.	227	267	-40
20	1555 - 1510	2,480 - 1,290	Um.	625	624	+1
21	1510 - 1330	1,290 - 0,100	Um.	149	172	-23
22	1555 - 1340	2,480 - 0,100	Um.	259	297	-38
23	1525 - 1480	1,500 - 0,708	Um.	356	369	-13
24	1520 - 1420	1,500 - 0,312	Um.	233	249	-16
25	1500 - 1330	1,000 - 0,108	Um.	125	146	-21
26	1500 - 1340	1,000 - 0,102	Um.	123	142	-19
27	1500 - 1050	1,000 - 0,048	Um.	106	125	-19

Tabelle 4: Versuchsparameter und -ergebnisse der Gruppe b)

fern man bei wenigen Monoschichten schon von einer Stoechiometrie sprechen kann) des Oxids schnell einstellen. Die Messergebnisse dieser Gruppe koennen deshalb als Messungen zwischen stationaeren Zustaaenden betrachtet werden, bei denen sich der jeweils endgueltige Oberflaechenzustand innerhalb der Versuchszeit hinreichend eingestellt hat.

In Tabelle 4 sind fuer diese Gruppe die Versuchsparameter und die Ergebnisse dargestellt, der Uebersichtlichkeit halber aufgeteilt in Messungen mit Vergroesserung (Nr. 1 bis 13) und Messungen mit Verringerung (Nr. 14 bis 27) der Stromdichte.

Anhand dieser Messergebnisse wird versucht, eine Aussage ueber die im stationaeren Zustand in der Schicht gespeicherte Ladungsmenge als Funktion des Potentials zu machen. In Abb. 18a ist der Differenzenquotient $\Delta Q/\Delta \epsilon$ der einzelnen Messungen dem Potentialwert in der Mitte zwischen Anfangs- und Endwert zugeordnet worden. Diese Abb. stellt schon eine Naeherung das Schichtwachstum $dQ/d\epsilon = f(\epsilon)$ dar.

Der Kurvenverlauf legt den Schluss nahe, dass signifikante Aenderungen der in der Schicht gespeicherten Ladungsmenge erst bei Potentialen oberhalb von ca. 1450 mV auftreten. Deshalb wurde versuchsweise die gesamte Schichtveraenderung den obersten 100 mV des jeweiligen Umschaltbereichs zugeordnet. Das Ergebnis ist in Abb. 18b dargestellt.

Wegen des grossen Fehlers der einzelnen Messpunkte kann der Kurvenverlauf nur durch eine Gerade approximiert werden, deren Integration eine Gleichung fuer die in der Schicht gespeicherte Ladungsmenge ergibt:

$$Q(\epsilon) = Q_0(1435 \text{ mV}) + 3,12 \cdot 10^{-3} \text{ mCoul}/(\text{mV})^2 * (\epsilon - 1435 \text{ mV})^2$$

$$\text{fuer } 1435 \text{ mV} < \epsilon < 1600 \text{ mV}$$

In Abb. 18c ist $Q(\epsilon)$ nach obiger Gleichung dargestellt. Durch Vergleich mit den drei groessten Werten der Gruppe a) erhaelt man fuer die Ladung Q_0 Abschaetungen:

Messung aus a)		$Q_0(1435 \text{ mV})$
$Q(1517 \text{ mV}) = 143 \text{ mCoul}$	ergibt	$Q_0 = 127 \text{ mCoul}$
$Q(1500 \text{ mV}) = 117 \text{ mCoul}$	ergibt	$Q_0 = 108 \text{ mCoul}$
$Q(1440 \text{ mV}) = 70 \text{ mCoul}$	ergibt	$Q_0 = 70 \text{ mCoul}$

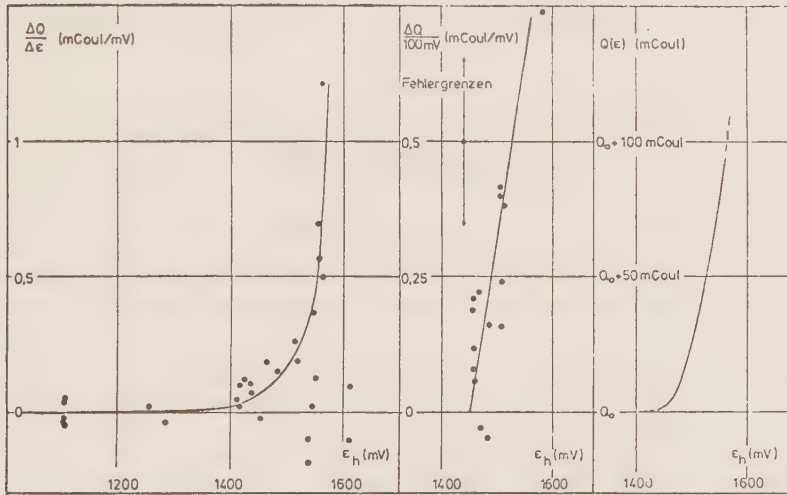


Abb. 18 a,b,c: Schichtdickenaenderung und Schichtdicke als Funktion des Elektrodenpotentials

Die in der Schicht beim Uebergang vom aktiven Zustand inden passiven bei einem Potential von ca. 1450 mV gespeicherte Ladung betraegt demnach $100 \pm 30 \text{ mCoul}$, d.h. ca. 5 mCoul/cm^2 .

c) Passiv-Aktiv-Uebergaenge

Diese Messungen sind fuer die Ergebnisse der Arbeit nur von qualitativer Bedeutung, da sie anschaulich zeigen, dass

Nr.	stationaere Anfangs-, Endwerte				Integrale		
	Potential	Strom	Art der Messg.		Strom	Konz.	Schicht
	(mV)	(mA)			(mCoul)		
1	1570 - -60	1,540 - 0,161	Um.		205	217	-12
2	1540 - -60	0,770 - 0,041	Um.		77	80	+3
3	1540 - -60	0,769 - 0,090	Um.		105	111	-6
4	1470 - -60	0,385 - 0,117	Um.		74	73	+1
5	1540 - -60	1,540 - 0,130	Um.		195	205	-10
6	1605 - -60	3,080 - 0,156	Um.		360	378	-18

Tabelle 5: Versuchsparameter und -ergebnisse der Gruppe c)

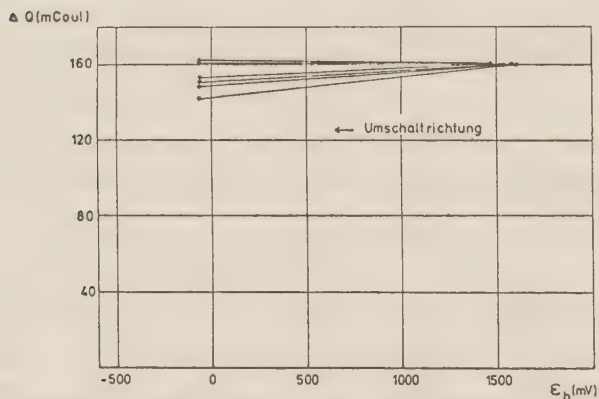


Abb. 19: Messergebnisse der Gruppe c)

sich die Passivschicht im aktiven Potentialbereich nur sehr langsam auflöst, wie schon bei der Beschreibung der Aktiv-Passiv-Uebergaenge erwaeht wurde. In Tabelle 5 und Abb. 19 sind die Ergebnisse zusammengefasst. Man erkennt, dass innerhalb der Messzeit kaum ein Schichtabbau stattfindet. Insofern koennen diese Messungen ebenso wie die der Gruppe d) zur Fehlerabschaetzung dienen.

d) Aktiv-Aktiv-Uebergaenge

Diese Messungen, bei denen entweder im aktiven Zustand von einem kathodischen auf einen anodischen Strom umgeschaltet wurde oder aber ein Impuls die Elektrode nicht passivierte, koennen als Kontrollmessungen fuer die Genauigkeit der uebrigen Messungen herangezogen werden. Da bei ihnen keine Passivschicht auf der Elektrode vorliegt oder gebildet wird, muss die Differenz zwischen der Faltung des Stromes und der Korrosionsmessung gleich Null sein. Auch fuer den Fall, dass noch

Nr.	stationaere Anfangs-, Endwerte					Integrale		
	Potential		Strom	Art der Messg.	Strom Konz. Schicht			
	(mV)		(mA)		(mCoul)			
1	-60	- 70	0,161 - 1,883	Um.	578	564	+14	
2	-60	- 70	1,094 - 1,094	Imp.	606	587	+19	
3	-60	- 70	1,094 - 1,094	Imp.	629	632	-4	
4	-60	- 70	2,217 - 2,217	Imp.	1139	1161	-22	
5	-60	- 70	4,027 - 4,027	Imp.	1955	1953	+2	
6	-60	- 70	4,236 - 4,236	Imp.	2092	2068	-24	
7	-60	- 70	4,237 - 4,237	Imp.	2192	2172	+20	
8	-60	- 70	4,236 - 4,236	Imp.	2222	2192	+30	
9	-60	- 70	1,153 - 1,153	Imp.	561	560	+1	

Tabelle 6: Versuchsparameter und -ergebnisse der Gruppe d)

ein Teil der Passivschicht auf der Elektrode vorhanden war, ergibt sich wegen der geringen Aufloesungsgeschwindigkeit der Passivschicht keine Differenz (siehe Ergebnisseder Gruppe c)). Die vorliegenden Messwerte weichen von diesem Idealwert ab. Ihre mittlere Abweichung stellt den mittleren Fehler dieser Messmethode dar und kann als experimentell bestimmter Fehler

der uebrigen Messreihen angesehen werden. In Tabelle 6 sind die Ergebnisse der Gruppe d), in Abb. 20 die Ergebnisse der Gruppen c) und d) fuer die Fehlerabschaetzung zusammengefasst. Aus den Messwerten ergibt sich als Mittelwert aller Abweichungen der Wert $+0,3 \text{ mCoul}$, als mittlerer quadratischer Fehler der einzelnen Messung der Wert 16 mCoul .

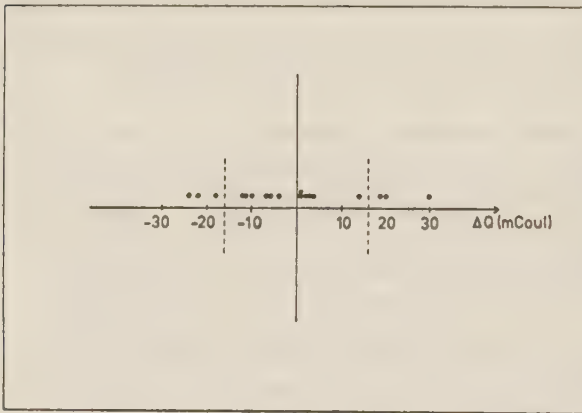


Abb. 20: Die aus den Messungen der Gruppen c) und d) gewonnene Fehlerverteilung

5.2 Fehlerbetrachtung

In den vorangegangenen Kapiteln sind die hauptsaechlichsten Fehler der einzelnen Schritte des Messverfahrens beschrieben worden. Ihre Groesse und ihr Einfluss auf die Differenz zwischen der Faltung des Stromes und der Korrosionsmessung soll jetzt naeher betrachtet werden.

Der in Tabelle 2 aufgefuehrte Fehler der Verteilungsfunktion $K(\tau)$, die ja aus Messungen ermittelt wurde, war ein Fehler des Flaecheninhaltes der Kurve von ca 4%. Da diese Kurve aber auf den Flaecheninhalt 1 normiert wird, bevor sie in einem

Faltungs- oder Entfaltungsprogramm benutzt wird, ist dieser Fehler eigentlich ohne Einfluss auf das Rechenergebnis.

Neben dem Fehler des Flaecheninhaltes wird die gemessene Verteilungskurve aber auch in ihrer Form noch kleine Abweichungen von der "wirklichen" apparaturbedingten Kurve zeigen. Daraus ergibt sich ein nur schwer abschaeetzbarer Fehler fuer die Ergebnisse der Faltungen und Entfaltungen, der fuer die Faltung der Gesamtstromkurven zur quantitativen Bestimmung der in der Schicht gespeicherten Ladungsmenge abgeschaezt werden soll: der Verlauf der gefalteten Stromkurve und speziell die Flaechen unter dieser Kurve haengen von der Form der Verteilungskurve ab. Der Einfluss auf die Flaechen der gefalteten Stromkurve ist desto groesser, je mehr sich die stationaeren Stroeme des Anfangs- und Endzustandes unterscheiden: In den Gruppen b) und c) hat er den groessten Einfluss, in der Gruppe a) einen geringeren und in der Gruppe d) keinen. Dieser Zusammenhang ist leicht erkennbar, wenn jeweils eine Messung aus den Gruppen d) und b) betrachtet wird:

In Gruppe d) ergibt die Faltung des konstanten, dem Impuls unterliegenden Stromes eben diesen konstanten Strom, unabhaengig von der Form der Verteilungskurve. Die Faltung des Impulses ergibt eine Kurve mit der Form der Verteilungskurve und mit der Flaechen des Impulses, da die Verteilungskurve ja normiert ist. Das Integral ueber die gefaltete Stromkurve hat bei diesen Messungen also den gleichen Wert wie das Integral ueber die ungefaltete Stromkurve und ist von der Form der Verteilungskurve unabhaengig, solange nur die gefaltete Kurve innerhalb der Integrationsgrenzen wieder auf den konstanten Wert des unterliegenden Stromes konvergiert ist.

In der Gruppe b) wird der Uebergang vom Anfangsstrom auf den

Endstrom durch die Faltung verzoeget und zwar um so staerker, je groesser Δt und B sind. Im Integral der gefalteten Stromkurve erhaelt dadurch der Anfangsstrom der Messung einen staerkeren Anteil als in der Stromkurve selbst. Die Groesse dieses Anteils haengt von der Form der Verteilungskurve ab. Zur Abschaetzung seines Fehlers soll angenommen werden, dass der gesamte Flaechenfehler der Verteilungskurve durch eine falsche Form der Kurve zustande kommt und zwar sollen diese 4% der Flaechen auf der abfallenden Flanke entweder fehlen oder zuviel sein, sodass die Verzoeigerung maximal beeinflusst wird. In erster Naeherung ergibt sich dadurch eine Veraenderung der Differenz zwischen den Integralen der Stromkurve und der gefalteten Stromkurve von ebenfalls 4%. Als Beispiel sei die Umschaltung von 1.15 mA auf 3.85 mA herangezogen: das Stromintegral hat den Wert 1360 mCoul, das Integral der gefalteten Stromkurve den Wert 1292 mCoul. Die Differenz betraegt 68 mCoul; 4% davon sind 2,5 mCoul. Dieser Fehler ist proportional zur Hoehe der Stromstufe, sodass sich ca 1 mCoul pro mA Stromstufe ergibt ($0,05 \text{ mCoul/cm}^2$); ein Fehler, der bei allen Messungen gegenueber dem experimentell ermittelten Fehler vernachlaessigt werden kann, da die groesste vorkommende Stromstufe ca. 7 mA betraegt.

Als hauptsaechliche Quelle des fuer den mittleren Fehler der Versuchsergebnisse bleibt damit die zeitliche Inkonstanz der Analysenmethode, von der Justierung des Ansaugschlauches ueber die Konstanz von Flamme, Spektrallampe und Photomultiplier bis zu den im AAS eingebauten Roehrenverstaerkern, die sich ja auch in haeufigen Veraenderungen der Eichkurven fuer die Konzentrationsmessung manifestiert.

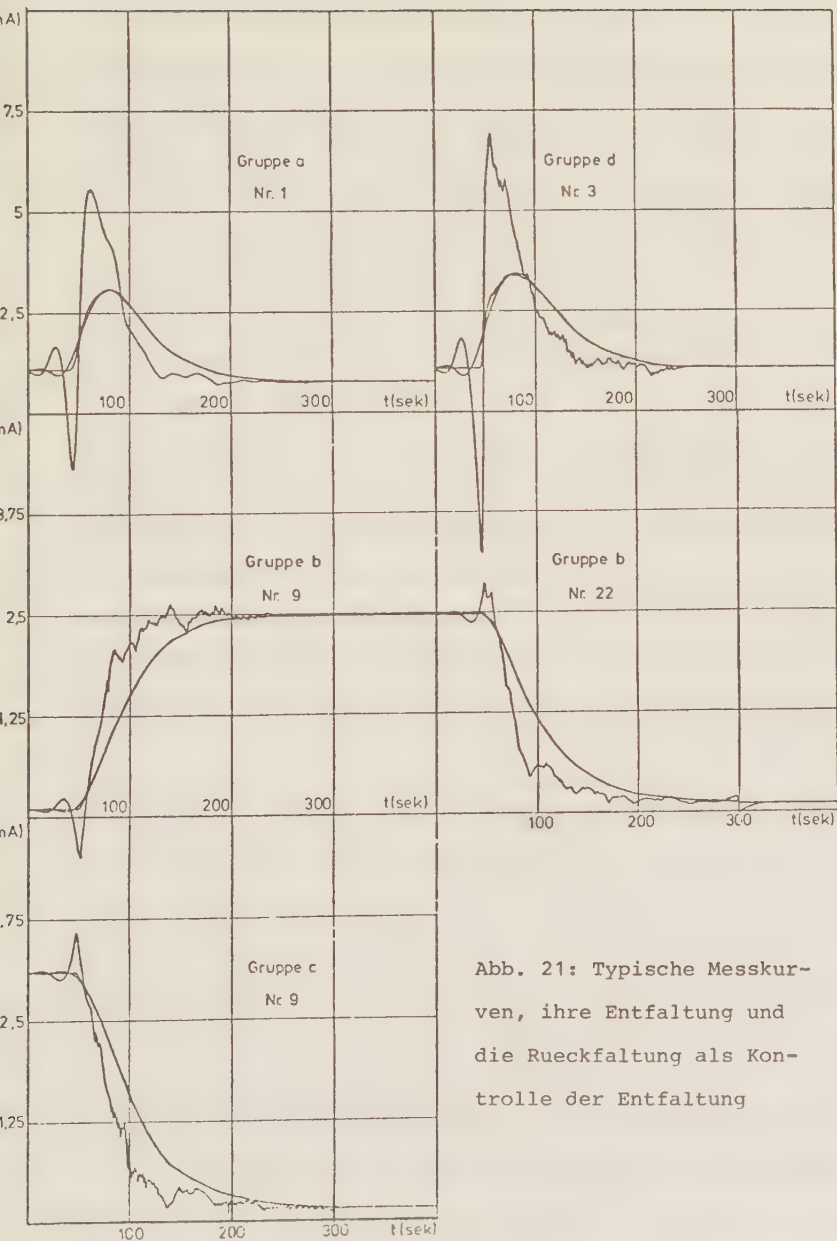


Abb. 21: Typische Messkurven, ihre Entfaltung und die Rueckfaltung als Kontrolle der Entfaltung

5.3 Der zeitliche Verlauf der instationaeren Korrosion

Die Ergebnisse der Entfaltungen lassen nur allgemeine Schlussfolgerungen ueber den zeitlichen Verlauf der Korrosion im instationaeren Zustand zu. Schon aus der Abb. 12 geht hervor, dass die Entfaltung bei Impulsen und Stufenfunktionen nur Aufloesungsvermoegen von etwa 20 Sekunden besitzt. Die bei der Entfaltung solcher Kurventypen entstehenden "Einschwingungen" besitzen unter ihren Halbwellen Flaechen von der Groessenordnung wie die insgesamt in der Nickelpassivschicht gespeicherte Ladungsmenge.

Aus den Ergebnissen der Gruppe a) (Passivierung mit Impuls) ist zu erkennen, dass die zum Passivieren noetige Ladungsmenge zumindest ueberwiegend aus dem Impuls stammen muss (Abb. 21). Wuerde diese Ladung erst nach dem Impuls dem konstanten Strom entnommen werden, muesste die entfaltete Kurve (zumindest bei den drei Messungen mit den groessten Ladungsmengen) dort erkennbar kleinere Werte ergeben als bei vergleichbaren Kurven der Gruppe d) (Impulsmessungen ohne Passivierung).

Mit den in dieser Arbeit benutzten Analysen- und Rechenmethoden sind fuer eine genauere Untersuchung der instationaeren Korrosion zwei Voraussetzungen noetig: a) um die Messfehler der quantitativen Bestimmung der korrodierten Nickelmenge zu verringern, muesste jede Umschaltmessung haufig wiederholt und die gemittelte Konzentrationskurve entfaltet werden; b) die zeitliche Aufloesung der Korrosionskurven muss durch apparative Veraenderungen, die zu einer Verringerung der Halbwertsbreite der Verteilungskurve fuehren, erhoeht werden.

6 Diskussion

Im folgenden sollen die Ergebnisse der Nickelmessungen mit den Untersuchungsergebnissen anderer Autoren verglichen werden und in Relation gebracht werden zu den verschiedenen Mechanismen, die bisher fuer Struktur, Dicke und Wachstum der Passivschicht in Abhaengigkeit vom Potential und fuer die Korrosion im passiven Zustand vorgeschlagen worden sind.

6.1 Die Schichtdicke im stationaeren Zustand als Funktion des Elektrodenpotentials

Wegen der minimalen Substanzmenge ist die Passivschicht einer direkten Untersuchung der Schichtdicke und Zusammensetzung kaum zugaenglich. Es sind hauptsaechlich indirekte Methoden, mit denen man Aussagen ueber sie gewinnt:

a) Coulometrische Messungen: Sofern der Elektrodenstrom zum Auf- oder Abbau bzw. zur Umwandlung einer Oberflaechenphase dient, zeigt das gleichzeitig gemessene Elektrodenpotential bei galvanostatischen Messkurven einen Haltepunkt. Erst nach abgeschlossener Schichtveraenderung strebt es einem neuen Wert zu (aehnlich den Abkuehlkurven von Schmelzen), sodass man mit der Gleichung $Q = i \cdot t$ die in der Schicht gespeicherte Ladungsmenge berechnen kann. Diese Methode ist beim Nickel jedoch ueber den groessten Teil des Passivbereichs nicht anwendbar, da die Schicht hier aufgrund ihrer schlechten Reduzierbarkeit nicht im thermodynamischen Gleichgewicht mit dem Elektrolyten steht und sich deshalb kein Haltepotential ausbildet.

b) Chemisch-analytische Methoden: Aehnlich wie in der vorliegenden Arbeit wird die Differenz zwischen dem Zeitintegral des Elektrodenstromes und der im ruhenden Elektrolyten analytisch gefundenen Nickelmenge errechnet. Diese Methode ist bis-

her jedoch nur bei hohen pH-Werten benutzt worden, bei denen die Korrosionsstromdichte wesentlich kleiner ist als im sauren Bereich und die Menge der sich im Elektrolyten waehrend der Einstellung des stationaeren Zustandes akkumulierenden Nickel-ionen der Menge der zum Schichtaufbau verbrauchten Ionen etwa gleich ist.

c) Ellipsometrie: Diese Messmethode gestattet die in-situ-Untersuchung der Passivschicht. Elliptisch polarisiertes Licht erfahrt bei der Reflektion an einer polierten Elektrodenoberflaeche eine Veraenderung des Achsenverhaeltnßes und des Winkels der Hauptachse zur Einfallsebene. Ist die Elektrode mit einer Passivschicht bedeckt, bewirkt diese eine weitere Veraenderung, aus der man verschiedene Zahlentripelfuer den komplexen Brechungsindex der Schicht und ihre Dicke berechnen kann. Durch die allerdings mit einer gewissen Unsicherheit behaftete Angleichung des Brechungsindex an die Werte der als Schichtsubstanz vermuteten Oxide oder Hydroxide erhaelt man eine Aussage ueber die Schichtdicke. Untersuchungen, bei denen als dritte optische Messgroesse die Intensitaetsaenderungen ausgewertet werden, sind von Paik und Bockris (19) vorgeschlagen worden, bislang liegen jedoch noch keine Publikationen ueber Messungen am Nickel vor.

d) Weitere Methoden, wie Roentgen- und Elektronenbeugung zur Untersuchung von Schichtstruktur und -dicke, Aktivierungsanalyse und Roentgenspektroskopie zur Bestimmung der nach erfolgter Passivierung auf der Oberflaeche befindlichen Sauerstoffmenge haben den grundsaeztlichen Nachteil, dass vor der Untersuchung eine Praeparation der Elektrode vorgenommen werden muss (Trocknen, Einbringen ins Vakuum), wodurch sich die Passivschicht wesentlich veraendern kann.

Die Ergebnisse aller dieser Messmethoden koennennur unter zusaetzlichen Annahmen ueber die Passivschicht miteinander verglichen werden:

Aus coulometrischen Messungen ergibt sich die in der Schicht gespeicherte Nickelmenge nur unter Annahmen ueber die Schichtstoechiometrie und umgekehrt. Zur Berechnung der resultierenden Schichtdicke muessen zusaetzliche Annahmen ueber die Dichte der Schicht gemacht werden (dasselbe gilt auch fuer die Umrechnung der ellipsometrisch gefundenen Schichtdicken in Ladungsmengen oder Atomlagen).

Fuer analytische Messungen muss die Durchtrittswertigkeit der Nickelionen bekannt sein (Arnold und Vetter (11) fanden in verschiedenen Sulfat-Elektrolyten im gesamten Passivbereich zweiwertige Nickelionen, Sato und Okamoto (24) fanden oberhalb des zweiten Minimums der stationaeren Stromdichte-Potentialkurve dreiwertige Ionen).

Weiterhin sind fast alle optischen und spektroskopischen Messungen an polierten oder elektropolierten Elektroden durchgefuehrt worden, deren Rauigkeitsfaktor dicht bei 1 liegt. Fuer nicht polierte Elektroden, wie sie auch in der vorliegenden Arbeit benutzt wurden, muss ein Rauigkeitsfaktor von 1,5 bis 2,5 angenommen werden, der aber nur den absoluten Wert der Schichtdicke, nicht die relativen Werte ihrer Potentialabhaengigkeit und die daraus entwickelten Vorstellungen ueber die Reaktionsmechanismen beeinflusst.

Ausserdem wird der Vergleich dadurch erschwert, dass fast alle Autoren unterschiedliche Elektrolyte benutzen, jeweils angepasst an das Ziel und die Methode ihrer Untersuchung. Die pH-Abhaengigkeit der stationaeren Stromdichte-Potential-Kurve entspricht einer Verschiebung um -59 mV pro pH-Wert und kann

noch leicht beruecksichtigt werden. Sehr unuebersichtlich ist die Abhaengigkeit der Messergebnisse von der Elektrolytzusammensetzung, da hier z.B. Adsorption oder Einbau von Anionen in die Schicht entscheidende Veraenderungen ihrer Eigenschaften bewirken koennen. Als Beispiel seien die stationaeren Korrosionsstromdichten in 1N H_2SO_4 und in 1N HClO_4 dargestellt. Abb. 22 gibt eine Messung von Arnold u. Vetter (11) (Schwefelsaeure) sowie eigene Messungen in dem fuer die vorliegende Arbeit relevanten Potentialbereich wieder. Selbst unter Beruecksichtigung der pH-Verschiebung ist die Stromdichte in der Perchlorsaure immer noch um den Faktor 25 kleiner.

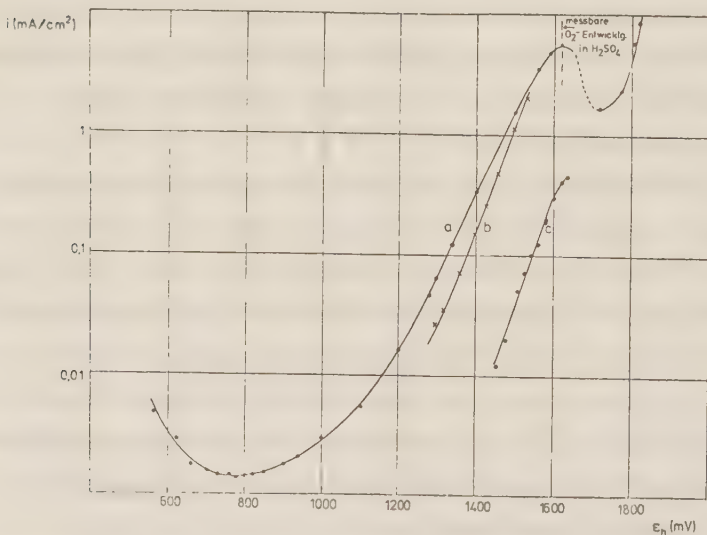


Abb. 22: Stationaere Stromspannungskurven des passiven Nickels: a) In 1N H_2SO_4 (nach Arnold und Vetter (11)), b) und c) in 1N H_2SO_4 und 1N HClO_4 (eigene Messungen)

Im folgenden werden in Abb. 23 die Messergebnisse verschiedener Autoren in der Dimension Ladung pro Einheit der geometri-

schen Oberflaeche, bei den nicht polierten Elektroden durch den angenommenen Oberflaechenfaktor 2 geteilt, dargestellt. Schichtdicken oder Atomlagen werden mit den von den Autoren vorgeschlagenen Stoechiometrien auf Ladungsmengen umgerechnet. Die Potentialangaben werden wegen der besseren Vergleichbarkeit um -59 mV pro pH-Einheit auf den Wert des in der vorliegenden Arbeit benutzten Elektrolyten (1N HClO_4 , $\text{pH} = 0,1$) verschoben.

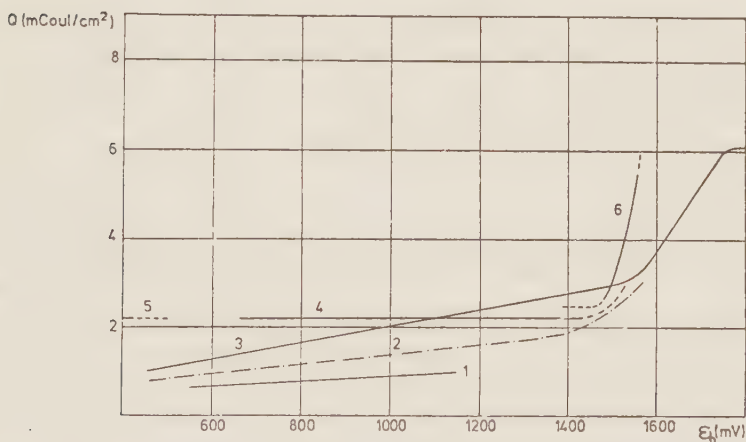


Abb. 23: Ueberblick ueber bisherige Schichtdickenuntersuchungen 1: O^{18} -Aktivierungsanalyse (nach Siejka, Cherki und Yahalom); 2: Ellipsometrie, 3: Coulometrie (nach Sato und Kudo); 4: analytische Ni-Bestimmung im Elektrolyten (nach Mac Dougall und Cohen); 5: Coulometrie (nach Arnold und Vetter); 6: vorliegende Arbeit

Arnold u. Vetter (20) haben in $1\text{N H}_2\text{SO}_4$ ($\text{pH} = 0,3$) zum Uebergang in den passiven Zustand galvanostatisch eine Gesamtladungsmenge von 4 mCoul/cm^2 und zum Erreichen eines stationaer-

ren Zustandes im Bereich der Sauerstoffentwicklung ungefaehr 30 mCoul/cm² gefunden - in letzterer ist sicherlich ein beträchtlicher Korrosionsanteil enthalten.

Sato und Kudo (21) haben in Borat-Puffer (pH = 8,4) an elektropolierten Elektroden im Potentialbereich zwischen 1050 und 1400 mV (das sind umgerechnet 1550 bis 1800 mV, also ueberwiegend im Bereich der Sauerstoffentwicklung) durch kathodische Reduktion Werte zwischen 2 und 6 mCoul/cm² bestimmt, im darunterliegenden Bereich zwischen -50 und 1050 mV (entsprechend 450 bis 1550 mV) nach Methode b) Werte zwischen ein und drei mCoul/cm², linear ansteigend. Ellipsometrisch fanden sie unter Zugrundelegung von NiO 10 bis 20 Prozent kleinere Werte, ebenfalls ungefaehr linear ansteigend.

Mac Dougall und Cohen (22) fanden in einem Na₂SO₄-Elektrolyten bei pH 8,4 auf elektropolierten Elektroden fuer die im Bereich zwischen 160 und 960 mV (660 bis 1460 mV bei pH 0,1) in der Schicht gespeicherte Ladungsmenge nach Methode b) einen konstanten Wert von $2,2 \pm 0,5$ mCoul/cm², bei groesseren Potentialen dann ansteigende Werte, fuehren das jedoch auf beginnende Sauerstoffentwicklung und Aufrauhung der Elektrode zurueck.

Siejka, Cherki und Yahalom (23) haben in 1N H₂SO₄ (pH = 0,3), die mit H₂O¹⁸ angereichert war, die in der Schicht befindliche Sauerstoffmenge an elektropolierten Elektroden durch Aktivierungsanalyse bestimmt. Durch die Benutzung des O¹⁸-Isotopes im Elektrolyten kann die von ihnen beobachtete spontane Autoxidation der Elektroden an der Luft nach den Herausnehmen aus dem Elektrolyten auf ca. $9 \cdot 10^{15}$ O-Atome pro cm² die Messergebnisse nicht verfaelschen. Sie fanden im Potentialbereich zwischen 640 und 1140 mV (650 und 1150 bei pH 0.1) zwischen 4 und $6 \cdot 10^{15}$ O-Atome pro cm², linear ansteigend. Das sind un-

ter der Annahme von NiO etwa 3 bis 5 Monoschichten mit einer Ladungsmenge von 0.65 bis 1 mCoul/cm². Sie brechen die potentiostatische Passivierung jeweils ab, wenn die Stromdichte unter 20 $\mu\text{A/cm}^2$ gesunken ist. Dabei sind sie vom stationaeren Zustand noch weit entfernt, zeigen jedoch, dass sich bei einem Potential von 1040 mV die Schichtdicke dann kaum noch aendert. Da aber bei negativeren Potentialen die Einstellung des stationaeren Zustandes langsamer erfolgt, kann vermutet werden, dass ihre Messwerte dort zu klein sind und sich bei laengerer Einstellzeit fuer den stationaeren Zustand evtl. auch eine konstante potentialunabhaengige Schichtdicke ergeben haette. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit beschraenken sich auf den oberen Teil des passiven Potentialbereichs, indem die in der Schicht gespeicherte Ladungsmenge mit dem Potential stark ansteigt. Sie stimmen qualitativ gut mit den im gleichen Potentialbereich liegenden coulometrischen Messergebnissen von Sato und Kudo (21) ueberein.

Alle hier zitierten Ergebnisse liegen innerhalb eines Bereichs von ca. $\pm 30\%$ um eine mittlere Kurve. Da sie mit verschiedenen, voneinander unabhaengigen Methoden ermittelt wurden, wird diese mittlere Kurve den folgenden Modellvorstellungen zugrundegelegt.

6.2 Ein Modell fuer die Passivschicht

In dieser Diskussion soll nur das generelle Verhalten der Passivschicht betrachtet werden. Aussagen ueber die Stoechiometrie der Passivschicht erscheinen zu unsicher, z.B. angesichts der Tatsache, dass die haeufig angenommenen Verbindungen NiO (fuer sauren Elektrolyten) und Ni(OH)₂ (fuer alkalischen Elektrolyten) durch Umlagerung mit adsorbiertem Wasser ineinander uebergehen koennen, wobei die Umwandlungsenthalpie unter den

Voraussetzungen in der Passivschicht voellig unbekannt ist. So ist es ohne weiteres vorstellbar, dass sich jenach Potential und Elektrolytzusammensetzung beliebige Mischungsverhaeltnisse des Oxids und seines Hydrats einstellen koennen.

Angeregt durch die ploetzliche Verringerung der stationaeren Stromdichte beim Fladepotential und im Bereich der Sauerstoffentwicklung (second passivation), vermuten verschiedene Autoren (24,25,26) eine potentialabhaengige stufenweise Aufoxidation der Passivschicht. Sato und Okamoto (26) beziehen sich auf die bei Abschaltmessungen (die vorher passive Elektrode wird abgeschaltet und die Potential-Zeit-Kurve der stromlosen Elektrode aufgezeichnet) zu findenden drei Haltepunkte des Elektrodenpotentials. Der oberste Haltepunkt liegt nur wenig unterhalb der Sauerstoffabscheidung und koennte einer durch die hier beginnende Sauerstoffadsorption hervorgerufenen stufenartigen Aufoxidation entsprechen, zumal sein Potential mit dem des Maximums der stationaeren Kurve etwa uebereinstimmt. Im alkalischen Elektrolyten ist dieser Haltepunkt auch bei kathodischer Reduktion feststellbar und diente Sato und Kudo (21) zur coulometrischen Bestimmung der im darueberliegenden Potentialbereich in der Schicht gespeicherten Ladungsmenge. Die beiden anderen Haltepunkte sind jedoch so schwach ausgepraegt, dass sie bei kathodischer Reduktion nicht mehr nachweisbar sind. Daraus kann man schliessen, dass mit ihrem Auftreten ein sehr geringer Ladungsaustausch verbunden ist. Zusammen mit der Beobachtung von Trueb, Truempeler und Ibl (27), dass ihre Potentialwerte stark von der Zeitdauer des vorhergehenden stationaeren Passivzustandes abhaengen, ergibt sich die folgende Vermutung: Es handelt sich um reversible Adsorption von Sauerstoff oder um Oxidation an Stoerstellen wie z.B.

Korngrenzen, deren Oberflaechenanteil gering ist.

Im Verlauf der stationaeren Stromdichte-Potential-Kurve finden sich im Bereich zwischen dem Flade-Potential und dem Maximum in der Naehе der Sauerstoffentwicklung keine Hinweise auf un-stetige Veraenderungen der Passivschicht, wie sie die Bildung einer neuen Oxidphase darstellt.

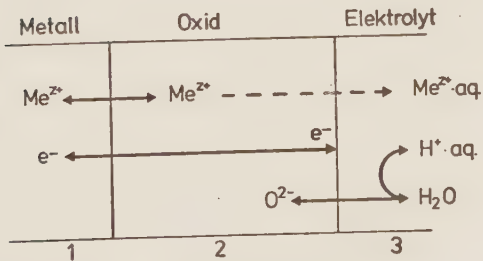
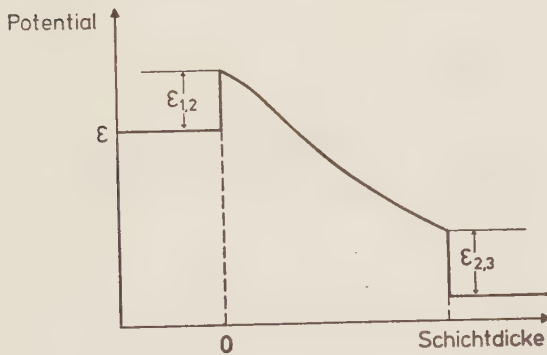
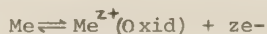


Abb. 24: Potentialverlauf in der Passivschicht und Phasenschema einer passiven Elektrode. Richtung und Groesse der Potentialspruenge $\epsilon_{1,2}$ und $\epsilon_{2,3}$ sind willkuerlich gewaehlt.

Die von Vetter (28) entwickelten Vorstellungen ueber die Passivschicht beschreiben das stetige Verhalten in diesem Teil der stationaeren Stromdichte-Potential-Kurve und ergeben eine

qualitativ richtige Beschreibung der Einstellung eines neuen stationaeren Zustandes nach einer Potential- oder Stromdichte-aenderung. Zu ihrer Erklaerung sind in Abb. 24 der Potential-verlauf senkrecht zur Passivschicht und das Phasenschema der passiven Elektrode dargestellt.

An der Phasengrenze Oxid-Metall existiert immer die gleiche niedrigstwertige Oxidzusammensetzung, da nur sie mit dem Metall im Gleichgewicht

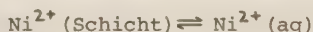


stehen kann.

Der Oxidationsgrad aendert sich innerhalb der Schicht stetig und wird an der Phasengrenze zwischen Schicht und Elektrolyt durch das Gleichgewicht



zwischen dem Schichtsauerstoff und den OH-Ionen bzw. dem Wasser des Elektrolyten bestimmt. Dieses Gleichgewicht legt auch das Potential $E_{2,3}$ an der Phasengrenze als Funktion des Oxidationsgrades fest. Die Geschwindigkeit der Korrosionsreaktion



wird durch die Groesse dieses Potentialsprunges festgelegt.

Da die Korrosionsstromdichte eine stetige Funktion des Potentials ist, muss auch der Oxidationsgrad der elektrolytseitigen Passivschicht eine stetige Funktion des Elektrodenpotentials sein.

Die Zusammenfassung der beiden Modelle mit stufenweiser bzw. stetiger Veraenderung des Oxidationsgrades ergibt in Anlehnung an die Theorie der Mischphasen ein widerspruchsfreies, fuer den gesamten passiven Potentialbereich anwendbares Modell der Passivschicht. Hier wie dort aendert sich die Zusammensetzung der Mischphase in Abhaengigkeit von aeusseren Parametern nur

in gewissen Bereichen zwischen Mischungsluecken stetig. Eine erste Luecke wird durch den Aktiv-Passiv-Uebergang angezeigt, bei dem sich auf dem Metall das niedrigstwertige Oxid bildet. Dann tritt ein weiter Bereich mit stetiger Aenderung des Oxidationsgrades auf, in dem sich eine exponentielle Abhaengigkeit zwischen Potential und Stromdichte zeigt, bis schliesslich die Mischungsluecke im Oxid erreicht wird. Bei weiterer Potentialerhoehung bildet sich ein hoeheres Oxid. Einzelheiten dieser Unstetigkeit koennen anhand der bislang ueber die Passivschicht vorliegenden Daten nicht identifiziert werden. Mit Hilfe dieser Vorstellungen kann die in Abb. 23 dargestellte Abhaengigkeit zwischen dem Elektrodenpotential und der in der Schicht gespeicherten Ladungsmenge zwanglos erklart werden. Die Passivschicht wird mit steigendem Potential an der Phasengrenze zum Elektrolyten stetig aufoxydiert, wozu nur geringe Ladungsmengen im Vergleich zur insgesamt in der Schicht gespeicherten Ladung noetig sind. Erst nach Ueberschreiten der Mischungsluecke erhoehen sich die Schichtdicke und der Oxidationsgrad im elektrolytseitigen Teil der Schicht merklich und die dabei gespeicherte Ladungsmenge ist der beim Passivieren gespeicherten vergleichbar.

Auch die schlechte Reduzierbarkeit der Passivschicht laesst sich mit diesem Modell fuer den Schichtaufbau unter der Annahme erklaren, dass das zuerst gebildete Oxid sich chemisch (z.B. nach der Gleichung $\text{NiO} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{Ni}^{2+}$) nur schwer aufloest und elektrochemischer Abbau erst weit unterhalb der Wasserstoffentwicklung moeglich ist. Dann wird nach Umschaltung auf ein Potential unterhalb des Fladepotentials das Oxid an der elektrolytseitigen Phasengrenze bis zu dieser Zusammensetzung reduziert, wofuer nur eine geringe Ladungsmenge noetig ist und

innerhalb der Schicht findet wegen der verringerten Feldstärke kein Ionentransport mehr statt, sodass auch kein weiterer Schichtabbau erfolgt.

Vetter (28) schreibt der Passivschicht des Nickels eine gute Elektronenleitfähigkeit zu. Messungen von Redoxgleichgewichten ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ und Chinon/Hydrochinon), die einen Elektronentransfer durch die Schicht voraussetzen, von Yoneyama und Mitarbeitern (29) an passiven Nickelelektroden, wenn auch experimentell anfechtbar, bestaetigen diese Annahme. Auch die Kurven, die Arnold und Vetter (11) fuer die Sauerstoffabscheidung am passiven Nickel fanden, stimmen mit den von Efimow und Isgaryschew (27) am Platin gemessenen Werten ueberein, sodass eine hinreichende Elektronenleitfähigkeit (oder Loecherleitfähigkeit) als experimentell gesichert angesehen werden kann. Aufgrund dieser Leitfähigkeit stehen die Elektronen innerhalb der Schicht und zwischen Schicht und Metall miteinander im Gleichgewicht, d.h. ihr elektrochemisches Potential, die Summe aus elektrischem Potential $-e\phi(x)$ und Fermipotential $E_F(x)$ konstant sein, was durch die Veraenderung des Oxidationsgrades in der Schicht und einen damit verbundenen Uebergang von einem n-Halbleiter zu einem p-Halbleiter mit zunehmender Entfernung vom Metall leicht erklarbar ist. Eine Beteiligung des Tunnel-effektes kann bei der geringen Dicke der Passivschicht und den grossen Feldstaerken allerdings nicht ausgeschlossen werden.

Die Anwendung eines Kontinuum-Modells, wie es das von Vetter ist, stellt sicherlich eine mittelwertartige Naeherung fuer die nur wenige Atomlagen messende Passivschicht dar, jedoch scheint es vorlaeufig keine Moeglichkeit zu geben, die Passivschicht mit den Methoden der Festkoerperphysik exakter oder gar quantitativ zu beschreiben.

7 Zusammenfassung

Zur Messung der instationären Korrosion von Metallelektroden wurde eine Stromungsapparatur entwickelt, an deren Ausgang die Konzentration der Metallionen im ausstromenden Elektrolyten kontinuierlich mit einem Atomabsorptionsspektrometer gemessen wird. Die Eigenschaften der Stromungsapparatur und die Genauigkeit des Messverfahrens wurden mit Hilfe von Silberelektroden bestimmt.

Unter Verwendung dieser Stromungsapparatur wurde die instationäre Korrosion des passiven Nickels in 1N Perchlorsäure untersucht. Die bei Umschaltmessungen mit der Passivschicht ausgetauschte Ladungsmenge konnte als Differenz zwischen dem Zeitintegral des Elektrodenstromes und dem Integral der Konzentrationsäquivalenten Ladungsmenge berechnet werden. Die Ergebnisse stehen mit den Messwerten anderer Autoren, die unterschiedliche Messmethoden benutzten, in Übereinstimmung.

Zu diesen und anderen experimentell ermittelten Eigenschaften wurde ein hauptsächlich auf Überlegungen von Vetter basierendes Modell der Passivschicht angegeben.

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

- 1) F. Flade, Z. Physik. Chem. 76 513 (1911)
- 2) W. Hiesinger und J. J. Berzelius, Gilb. Ann. 27 275 (1807)
- 3) C. F. Schoenbein und M. Faraday,
Phil. Mag. (3) 9 53, 57, 122 (1836)
- 4) F. Gorn, Dissertation Freie Universitaet Berlin (1969)
- 5) B. Welz, Chemie-Technik 1 373 (1972)
- 6) W. Vielstich, Z. Elektrochem. 57 646 (1953)
- 7) K. J. Vetter, Z. Physik. Chem. N.F. 52 1 (1967)
- 8) Bronstein-Semendjajew, Taschenbuch der Mathematik,
3. Aufl., Verlag Harri Deutsch, Frankfurt (1968)
- 9) A. Duschek, Vorlesungen ueber hoehere Mathematik,
Bd. 4, Springer-Verlag, Wien (1961)
- 10) S. Ergun, J. Appl. Cryst. 1 19 (1968)
und J. Appl. Physics 40 293 (1969)
- 11) K. J. Vetter und K. Arnold, Z. Elektrochem. 64 244 (1960)
- 12) K. J. Vetter, Elektrochemische Kinetik, Springer-
Verlag Berlin (1961)
- 13) W. M. Latimer, Oxidation Potentials, Prentice-Hall,
Englewood Cliffs, N. J., 2. Aufl., (1952)
- 14) L. F. Trueb, G. Truempler, und N. Ibl,
Helv. Chim. Acta, 44 1433 (1961)
- 15) A. Guenther-schulze und H. Betz, Z. Physik 91 70 (1934)
und Z. Physik 92 367 (1934)
- 16) E. J. W. Verwey, Physika 2 1059 (1935)
- 17) N. F. Mott, Trans. Faraday Soc. 43 429 (1947)
- 18) N. Cabrera, Phil. Mag. 40 175 (1949)
und (mit Mott) Rep. Prog. Physics 12 163 (1949)

- 19) W. Paik und J. O'M Bockris, Surface Sci. 28 61 (1971)
- 20) K. Arnold und K. J. Vetter, Z. Elektrochem. 64 407 (1960)
- 21) N.Sato und K. Kudo, Electrochim. Acta 19 461 (1974)
- 22) B. Mac Dougall und M. Cohen,
J. Electrochem. Soc. 121 1152 (1974)
- 23) J. Siejka, C. Cherki und J. Yahalom,
Electrochim. Acta 17 2371 (1972)
- 24) I. Epelboin und M. Keddam,
Electrochim. Acta 17 177 (1972)
- 25) D. Gilroy und B. E. Conway,
J. Phys. Chem. 69 1251 (1965)
- 26) N. Sato und G. Okamoto,
J. Electrochem. Soc. 110 605 (1963)
- 27) L. F. Trueb, G. Truempler und N. Ibl,
Helv. Chim. Acta 44 1433 (1961)
- 28) K. J. Vetter, Electrochim. Acta 16 1923 (1971)
- 29) H. Yoneyama, S. Tanabe und h. Tamura,
J. Appl. Electrochem. 2 37 (1972)
- 30) E. A. Efimow und N. A. Isgaryschew,
J. Phys. Chem. USSR 30 1606 (1956)

Lebenslauf

Ich wurde am 22. Dezember 1940 als zweiter Sohn des kaufmaennischen Angestellten Georg Hensel und seiner Ehefrau Gertrud, geb. Manhold, in Berlin geboren. Hier besuchte ich auch von 1946 bis 1952 die Grundschule, anschliessend bis 1956 die Oberschule technischen Zweiges. In den Jahren 1956 bis 1959 erlernte ich bei den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, den Beruf eines Physiklaboranten und kehrte dann nach Berlin zurueck, wo ich bis 1963 bei der Standard Elektrik Lorenz AG arbeitete. In dieser Zeit holte ich an der Peter-A.-Silbermann-Schule (Abendgymnasium) mein Abitur nach. Anschliessend studierte ich an der Freien Universitaet Berlin im Hauptfach Physik, legte die Diplompruefung 1970 ab und begann danach mit der vorliegenden Arbeit. Seit 1971 bin ich als wissenschaftlicher Assistent an der Freien Universitaet beschaeftigt.

